

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO
JEQUITINHONHA E MUCURI**

ALINE NOGUEIRA ALVES SANTIAGO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ELETROQUÍMICO
(POAE) MEDIANTE USO DE REATOR FILTRO PRENSA DO TIPO
ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
AQUOSOS SIMULADOS CONTENDO FÁRMACOS DE RELEVÂNCIA
AMBIENTAL**

**DIAMANTINA – MG
2015**

ALINE NOGUEIRA ALVES SANTIAGO

**APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ELETROQUÍMICO
(POAE) MEDIANTE USO DE REATOR FILTRO PRENSA DO TIPO
ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
AQUOSOS SIMULADOS CONTENDO FÁRMACOS DE RELEVÂNCIA
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM, como pré-requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva - UFVJM

**Diamantina – MG
2015**

Ficha Catalográfica - Sistema de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário: Rodrigo Martins Cruz CRB6-2886

S235a
2015 Santiago, Aline Nogueira Alves.
Aplicação do processo oxidativo avançado eletroquímico (POAE) mediante uso de reator filtro prensa do tipo eletrólito polimérico sólido no tratamento de efluentes aquosos simulados contendo fármacos de relevância ambiental / Aline Nogueira Alves Santiago. – Diamantina, 2015. 127 p. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.

1. EPS. 2. Anodo. 3. Degradação. 4. Paracetamol. 5. Diclofenaco sódico. I. Silva, Leonardo Morais da. II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. Programa de Pós-Graduação em Química. VI. Título.

CDD 541.37

Elaborada com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**APLICAÇÃO DO PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO ELETROQUÍMICO
(POAE) MEDIANTE USO DE REATOR FILTRO PRENSA DO TIPO
ELETRÓLITO POLIMÉRICO SÓLIDO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES
AQUOSOS SIMULADOS CONTENDO FÁRMACOS DE RELEVÂNCIA
AMBIENTAL**

ALINE NOGUEIRA ALVES SANTIAGO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química, nível de
Mestrado, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre.

APROVADA EM 25/06/2015

Prof. Dr. João Paulo de Mesquita – UFVJM

Profa. Dra. Poliana Mendes de Souza – UFVJM

Prof. Dr. Leonardo Morais da Silva
Presidente

DIAMANTINA
2015

AGRADECIMENTOS

Obrigada à Deus pela presença constante em minha vida. Por ser meu refúgio e minha fortaleza.

Ao prof. Dr. Leonardo Moraes da Silva pela orientação neste trabalho. Agradeço a confiança, as esclarecedoras orientações e os ensinamentos dados a mim durante todo o projeto. Seu conhecimento é inspirador.

À prof.^a Dr.^a Débora Vilella pelos ensinamentos e orientações compartilhadas em diversos momentos.

A minha linda família. Pelo amor, ensinamentos e apoio incondicional. Aos meus pais Aureliano e Olívia exemplos de vida e sabedoria. As minhas irmãs Lica, Liu, Vé e meu irmão Wesley pela cumplicidade, carinho, amizade, companheirismo e incrível convivência. A meus sobrinhos e sobrinhas, cunhados e agregados.

Ao meu marido Carlos Marconi, meu porto seguro. Pelo apoio, por estar ao meu lado nos momentos bons e também nos difíceis, sempre me fortalecendo e incentivando. Obrigada por tornar a minha vida mais serena, divertida e completa.

Aos amigos e companheiros de laboratório: Anelise, Andressa (“Cidinha”), Júnior, Fernanda, Fernando Mota e Lindomar pela colaboração de sempre, pelo companheirismo, convivência maravilhosa e momentos de descontração, pelo ótimo ambiente de trabalho.

Aos amigos e técnicos de laboratório da UFVJM: Ricardo, Kátia, Bel, Vanessa, Telles e Flavinha anjos em diversos momentos. Obrigada pela colaboração e ajuda.

Ao IFNMG Campus Salinas pelo incentivo, apoio profissional e pessoal.

A todos aqueles que apesar de não terem sido citados, de forma direta ou indireta, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Obrigada !!!

A Química, a exemplo das demais ciências, deve ser encarada como fonte de abertura do pensamento, a qual se dá por meio da retificação de antigos conceitos, de profundas desilusões intelectuais com respeito ao que a razão tomava por expressão final de verdade.

Renato José de Oliveira e Joana Mara Santos

RESUMO

Um anodo permeável a fluido constituído por filme fino de dióxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO_2) foi preparado por decomposição térmica sobre suporte de tela de aço ASTM 316 e utilizado em reator eletroquímico do tipo filtro-prensa. O filme e o pó do óxido foram investigados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo do EDX indicou uma razão efetiva Sb/Sn maior que a nominal devido a volatilização do Sn. O DRX revelou que o SnO_2 está presente na estrutura rutila, não sendo verificado a presença de picos relacionados ao óxido de antimônio devido sua baixa concentração. O estudo de MEV revelou a formação de filme compacto e não poroso, com presença de cristalitos superficiais. Para a caracterização eletroquímica do anodo Sb-SnO_2 foi realizado estudo de voltametria cíclica, sendo obtido a partir da curva voltamétrica uma baixa densidade superficial de carga, ou seja, o eletrodo é de morfologia compacta. A curva de polarização revelou que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é de aproximadamente 1,75 V/ECS. O anodo Sb-SnO_2 alojado numa célula filtro-prensa na condição de “zero-gap” foi utilizado na degradação eletroquímica individual dos fármacos Diclofenaco Sódico e Paracetamol (Acetominofeno) na total ausência de eletrólitos líquidos. Os fatores que influenciam a taxa de degradação, tais como a densidade de corrente aplicada (5–25 mA/cm^2) e a concentração inicial dos fármacos (30–70 mg/L) foram avaliados. A degradação dos fármacos seguiu a cinética de pseudo-primeira ordem, sendo monitorada por análise da demanda química de oxigênio (DQO), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) e espectros na região do ultravioleta-visível (Uv/Vis). Foram verificadas taxas de degradações superiores a 80% após 3,5 h de reação com a geração de subprodutos. O grau de instabilidade do eletrodo foi avaliado em função do seu tempo de uso. O anodo Sb-SnO_2 apresentou uma boa eficácia para a remoção dos fármacos Diclofenaco Sódico e Paracetamol (Acetominofeno) dissolvidos em águas, mas com um curto tempo de vida útil.

Palavras Chaves: EPS, anodo, degradação, paracetamol, diclofenaco sódico.

ABSTRACT

A fluid-permeable thin film anode composed by tin dioxide doped with antimony (Sb-SnO₂) was prepared by thermal decomposition onto a ASTM 316 stainless steel screen support, and applied in a filter-press electrochemical reactor. The film and the oxide powder were investigated by the energy dispersive x-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The EDX study revealed an effective Sb/Sn ratio higher than the nominal one due to the volatilization of Sn. The XRD revealed that SnO₂ is present as a rutile structure, not being verified the occurrence of peaks related to the antimony oxide due its low concentration. SEM analysis showed the formation of compact and non-porous film, with the presence of surface crystallites. For the electrochemical characterization of the Sb-SnO₂, it was carried out a cyclic voltammetry study, being obtained from the voltammetric curve a low surface charge density, i.e., the electrode has a compact morphology. The polarization curve showed that the overpotential for the oxygen evolution reaction (OER) is about 1.75 V/SCE. The Sb-SnO₂ anode housed in a filter-press cell in the zero-gap condition was applied on the electrochemical degradation of the Sodium Diclofenac and Paracetamol (acetaminophen) drugs in the total absence of liquid electrolytes. Factors affecting the degradation rate, such as the applied current density (5–25 mA/cm²) and the initial concentration of drugs (30–70 mg/L) were evaluated. The degradation of drugs followed the pseudo first-order kinetics, being monitored by analysis of the chemical oxygen demand (COD), high performance liquid chromatography (HPLC) and spectra in the ultraviolet-visible (UV/Vis) region. It was verified degradation rates higher than 80% after 3.5 h of reaction with the formation of byproducts. The degree of electrode instability was evaluated as a function of its use time. The Sb-SnO₂ anode exhibited a good efficiency for the removal of the drugs Diclofenac and Paracetamol (acetaminophen) dissolved in water, but with a short service life.

Keywords: SPE, anode, degradation, acetaminophen, sodium diclofenac.

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ADE	Anodo Dimensionalmente Estável
APF	Anodo Permeável a Fluido
CE	Contra Eletrodo
DDB	Diamante Dopado com Boro
DRX	Difração de Raios-X
EDV	Etapa Determinante da Velocidade
EDX	Energia Dispersiva de Raios-X
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
EPF	Eletrodo Permeável a Fluido
EPS	Eletrólito Polimérico Sólido
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEA	Conjunto Eletrodo-Membrana
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
POA	Processo Oxidativo Avançado
POAE	Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico
RDCI	Reação de Desprendimento de Cloro
RDO	Reação de Desprendimento de Oxigênio
UV	Ultravioleta visível
ZA	Zona Ativa
ZNA	Zona de Nucleação Anódica
ZNC	Zona de nucleação Catódica
DQO	Demanda Química de Oxigênio
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
ACT	Acetaminofeno
DCFS	Diclofenaco Sódico
ES	Eletrólito Sólido
EW	Peso Equivalente

SUMÁRIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO GERAL	13
1.1 Recursos Hídricos e Poluição dos Recursos Hídricos	13
1.2 Breve Descrição dos Fármacos	15
1.2.1 Diclofenaco Sódico.....	15
1.2.2 Paracetamol	16
1.3 Presença, destino e Remoção de Fármacos.....	17
1.4 Estudos Eletroquímicos	18
1.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)	19
1.4.2 Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs)	20
1.5 Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs)	23
1.6 Busca por Novos Materiais Eletrocatalisadores.....	25
1.6.1 Óxidos do Tipo Rutila	28
1.6.2 Óxidos Mistos: Sb-SnO ₂	29
1.7 Reatores Eletroquímicos	30
1.7.1 Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)	34
 CAPÍTULO II: OBJETIVOS	
1.1 Objetivo Geral	50
1.2 Objetivos Específicos	50
 CAPÍTULO III: CARACTERIZAÇÃO E ESTUDOS ELETROQUÍMICOS DO ELETRODO Sb-SnO₂ EM CÉLULA TIPO EPS	51
1. Introdução	53
1.1 Materiais e Métodos	54
1.1.2 Síntese do Filme	54
1.1.3 Caracterização do Filme	55
2. Resultados e Discussões	55
2.1 Análise da Composição do Filme	55
2.2 Investigação Estrutural do Filme	56
2.3 Análise Morfológica do Filme	59
3. ESTUDOS ELETROQUÍMICOS	62

3.1 Materiais e Métodos	62
3.1.1 Confeção do Conjunto Eletrodo Membrana (MEA)	62
3.1.2 Caracterização do Anodo Permeável a Fluido (EPF)	64
3.2 Resultados e Discussões	64
3.2.1 Comportamento Eletroquímico da Interface de Sb-SnO₂ / Nafion/ água.....	64
3.2.2 Estudo Cinético: Análise da Curva de Polarização	67
3.3 Estudo da Durabilidade do eletrodo	75
4. Conclusões	79

CAPÍTULO IV: DEGRADAÇÃO ELETROQUÍMICA DE FÁRMACOS UTILIZANDO ANODO Sb-SnO₂ NA AUSÊNCIA DE ELETRÓLITOS LÍQUIDOS88

1. Introdução	90
2.0 Materiais e Métodos	91
2.1 Estudos da Degradação dos Fármacos Paracetamol e Diclofenaco Sódico Mediante o Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAEs)	91
3.0 Resultados e Discussões	93
3.1 Degradação Eletroquímica dos Fármacos	93
3.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)	94
3.1.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	102
3.2 Expressão para a Cinética de Degradação Controlada por Transporte de Massa Difusional em Camada Estagnada	111
3.3 Análise da Cinética do Processo Eletroquímico de Degradação	114
3.4 Avaliação da Durabilidade do Anodo Durante o Processo da Degradação dos Fármacos – Grau de Instabilidade	116
3.5 Análise do Consumo Energético para a Degradação Baseado na Energia Elétrica por Ordem	119
4. Conclusões	121

Capítulo I

Introdução Geral

1. Introdução

O rápido desenvolvimento industrial, impulsionou significativamente a qualidade da vida humana, contudo também gerou forte impacto sobre o meio ambiente. Um dos efeitos manifestos é a proliferação de poluentes orgânicos perigosos no ambiente com características, como: a persistência, biomagnificação, natureza mutagênica, natureza carcinogênica e ecotoxicidade.¹

A grande emissão de substâncias tóxicas na atmosfera e nos corpos hídricos tais como pesticidas, corantes, fármacos, surfactantes entre outros, tem ocasionado inúmeros problemas à sustentabilidade dos ecossistemas. Ressalta-se que de forma geral boa parte dos problemas são fruto do descarte in natura destes resíduos na água².

A primeira droga anti-inflamatória, a aspirina (ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$), foi registrada e produzida pela companhia alemã Bayer em 1899. Durante os anos seguintes, muitos outros fármacos anti-inflamatórios e não esteroides (AINEs) foram desenvolvidos e comercializados. Hoje este grupo de medicamentos inclui muitos compostos conhecidos e utilizados em todo o mundo como anti-inflamatório e analgésico³.

No Brasil, uma característica evidente dos AINEs é o fato de serem medicamentos de venda livre, de fácil acesso devido ao grande número de formulações disponíveis. Esta classe de medicamentos é caracterizada como a mais prescrita por médicos e dentistas, e conseqüentemente uma das mais consumidas.⁴ Os AINEs figuram entre os primeiros colocados no *ranking* dos fármacos mais consumidos pela população.⁵ Compostos orgânicos biologicamente ativos, possuem variados modos de ação e podem ocorrer no ambiente aquático em variadas concentrações, denominados como contaminantes emergentes.⁶

1.1 Recursos Hídricos e Poluição dos Recursos Hídricos

O conceito de qualidade da água é muito mais amplo do que a simples caracterização da água pela fórmula molecular H_2O . A água, possui propriedades de solvente e capacidade de transportar partículas, incorporando a si diversas impurezas, as quais definem a qualidade da água. Apesar de ser essencial à vida humana e à economia de todas as regiões do planeta, há permanentes ameaças a sua quantidade e qualidade, devido ao uso excessivo da água em várias atividades humanas⁷.

Fundamental para a manutenção da vida, os $1,36 \times 10^{18} \text{ m}^3$ de água disponível existentes na Terra distribuem-se da seguinte maneira:

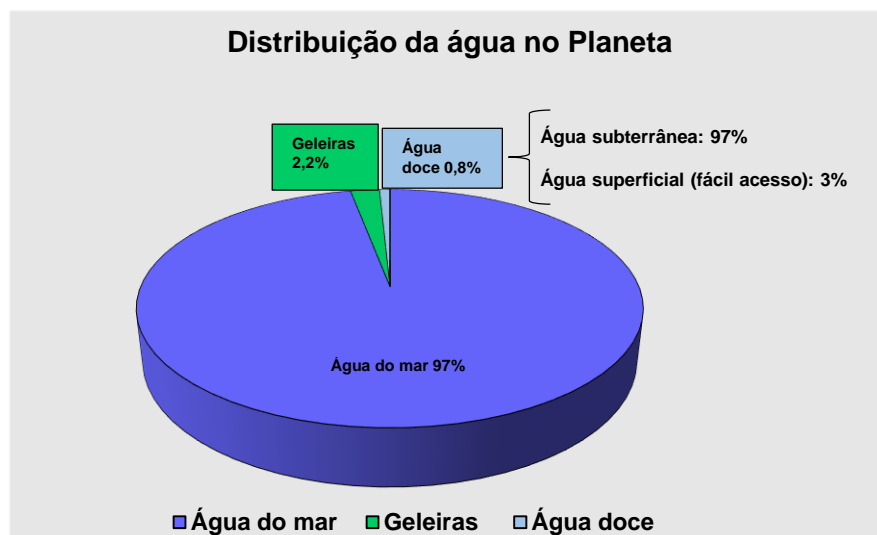


Figura 1: Estimativa da distribuição da água no planeta.

É possível deduzir claramente que, da água disponível, apenas 0,8% pode ser mais facilmente utilizada para abastecimento público. Desta pequena fração, apenas 3% apresenta-se na forma de água superficial (de mais fácil extração). Esses valores ressaltam a grande importância da preservação dos recursos hídricos na Terra, de se evitar a contaminação da pequena fração mais facilmente disponível e da necessidade de recuperação do que já está poluído⁸.

O tratamento biológico de águas poluídas é o processo mais econômico, usado para a eliminação de poluentes orgânicos facilmente degradáveis presentes em águas residuais. Este tratamento é o mais importante método para a remoção da fração biodegradável de compostos orgânicos de águas residuais, é bem estabelecido e barato. Contudo quando a água residual contém poluentes orgânicos tóxicos e refratários (resistentes ao tratamento biológico), a situação é diferente. Infelizmente nem todas as substâncias que são responsáveis pela DQO, são facilmente biodegradáveis. As substâncias tóxicas podem inativar os micro-organismos do tratamento biológico¹.

Como os fármacos em sua maioria, não são biodegradáveis ou são biorrecalcitrantes, os tratamentos biológicos de efluentes não degradam de maneira eficaz estes poluentes, os métodos de separação física só mudam os poluentes de um fluxo para o outro, enquanto aguarda uma disposição final¹.

A oxidação química visa a mineralização total do poluente ou a produção de compostos inofensivos ou biodegradáveis, por meio da utilização de oxidantes. Produtos químicos utilizados comumente para este fim são o O_2 , H_2O_2 , O_3 , MnO_4^- ou $S_2O_8^{2-}$. Quanto maior for o potencial de oxidação do reagente utilizado, mais eficiente é o processo de oxidação química⁹.

1.2 Breve descrição dos fármacos

Os fármacos anti-inflamatórios são substâncias que possuem propriedades analgésicas, capacidade de controlar inflamações e combatem a hipertermia. Minimizam os efeitos causados pelas defesas do organismo ativando a circulação, por isso são utilizados para eliminação de edemas ou inchaços. Todos os anti-inflamatórios apresentam três efeitos básicos: antipirética (abaixa a febre), analgésica (reduz a dor) e anti-inflamatória. As diferenças costumam estar na potência de cada uma das três ações e nos efeitos colaterais. Os anti-inflamatórios agem inibindo a enzima ciclo oxigenase que produz a enzima prostaglandina (substâncias responsáveis pela inflamação e dor). A inibição realizada pelos anti-inflamatórios não é seletiva, portanto, além de abortar a inflamação também altera os efeitos benéficos dessas substâncias.

1.2.1 Diclofenaco sódico (DCFS)

O Diclofenaco sódico (DCFS) é um dos princípios farmacológicos ativos mais vendidos no Brasil, devido a ampla diversidade de aplicações.¹⁰ É um derivado do ácido fenilacético. Fármaco não esteroide com pronunciadas propriedades antirreumática, anti-inflamatória, analgésica e antipirética.

Utilizado em 120 países diferentes e por ventura o mais amplamente AINE utilizado no mundo. Existente há mais de 80 anos, se consolida no mercado mundial como a droga mais abundantemente vendida⁴. Comercializado primeiramente no Japão em 1974, e introduzido nos Estados Unidos em 1989¹¹.

Este fármaco tem sido utilizado eficientemente em vários formatos (comprimidos, supositórios, injeção intramusculares) e em dosagens (75 a 150mg diariamente), para diminuir inflamações e a dor em uma variedade de doenças reumáticas⁴. A droga tem o tempo de meia-vida para eliminação relativamente curto, o que limita o seu potencial de acumulação. É um analgésico que tem rápido início e longa duração de ação¹².

No Brasil o diclofenaco sódico é um dos princípios ativos mais vendidos. A necessidade do estudo da degradação deste composto ativo surge devido ao seu grande consumo, as diversas formas apresentadas e as várias fontes geradoras de resíduos¹³.

O diclofenaco apresenta-se nas formas químicas como sal sódico (o tratado nesta dissertação), sal potássico e de complexo com colestiramina (uma resina de troca iônica). Com fórmula molecular $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$, massa molecular de $318,13 \text{ g.mol}^{-1}$ e fórmula estrutural esquematizada na Figura 2.

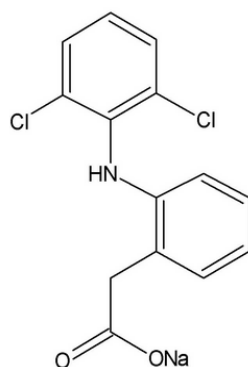


FIGURA 2: Fórmula estrutural do Diclofenaco Sódico

1.2.2 Paracetamol (Acetaminofeno - ACT)

Acetaminofeno mais popularmente conhecido como paracetamol (N-acetil-p-aminofenol), é o principal componente de vários fármacos antipiréticos, analgésicos também amplamente utilizados¹⁴.

É uma amida aromática acilada, primeiramente introduzido na medicina como um antipirético/analgésico por VON MERING (1893)¹⁵. Sem propriedades anti-inflamatórias clinicamente significativas e por esta razão não considerado um AINE. Contudo sua ação impede a síntese das prostaglandinas (mediadores celulares pró-inflamatórios) responsáveis pelas várias manifestações da inflamação, como o aparecimento da dor. Possui efeito antipirético, e é utilizado nas seguintes formas: cápsulas, comprimidos, gotas, xaropes e injetáveis. Em doses terapêuticas normais o ACT é metabolizado muito rápido e completamente. No entanto, doses mais elevadas produzem acumulação de metabólito tóxico que provoca a morte de hepatócitos. O ACT é um dos compostos farmacêuticos mais detectado nas águas superficiais e efluentes¹⁶.

A sua fórmula molecular é $C_8H_9NO_2$, massa molecular de $151,15 \text{ g.mol}^{-1}$ e fórmula estrutural demonstrada na Figura 3.

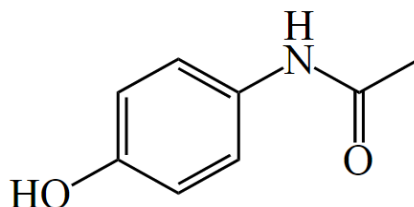


FIGURA 3: Fórmula estrutural do Paracetamol (Acetaminofeno)

1.3 Presença, destino e Remoção de fármacos

Ao longo dos últimos 15 anos, os produtos farmacêuticos têm recebido cada vez mais atenção como potenciais substâncias químicas bioativas no ambiente¹⁷. Considerados como poluentes emergentes em corpos d'água. Os fármacos são continuamente introduzidos no ambiente e são prevalentes em pequenas concentrações¹⁸. É provável que grande parte das águas residuais urbanas estão contaminadas com compostos medicinais¹⁹. Embora fármacos estejam presentes na água por décadas, os seus níveis no ambiente só recentemente começaram a ser quantificados e reconhecidos como potencialmente perigosos.^{18; 20}

A presença de produtos farmacêuticos na água é atribuível aos produtos de higiene pessoal, resíduos da indústria farmacêutica, resíduos hospitalares e de drogas terapêuticas. A subsistência de traço de produtos farmacêuticos na água potável final é outra preocupação da saúde pública, pouco se sabe sobre os potenciais efeitos crônicos associados com a ingestão a longo prazo das misturas destes compostos, por meio de água potável^{21; 22}.

Os destinos possíveis de produtos farmacêuticos, uma vez que entram no ambiente aquático são principalmente três: (a) o composto é, em última instância mineralizado a dióxido de carbono e água, (b) o composto não se degrada facilmente porque é lipofílico e é parcialmente retido na sedimentação de lamas e (c) o composto é metabolizado em uma molécula mais hidrófila, passa através da estação de tratamento de águas residuais e acaba nas águas receptoras (que são as águas de superfície, principalmente rios). Estes compostos apresentam maior persistência no meio ambiente²³. A figura 4 mostra esquematicamente as possíveis rotas dos fármacos no meio ambiente.

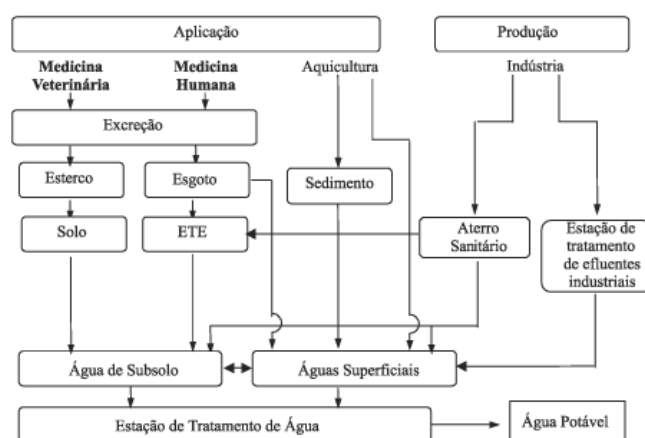


FIGURA 4: Possíveis rotas dos fármacos²⁴

Resíduos farmacêuticos persistem no ambiente, principalmente por causa de sua eliminação incompleta em estações de tratamento de esgoto (ETEs), mantendo-se entre 60% e 90% após as etapas de tratamento¹⁹. Os efluentes ETEs então, contêm resíduos farmacêuticos biorrecalcitrantes, não metabolizado e metabolizado que são liberados nas águas de superfície receptora, principalmente rios²³.

A indústria farmacêutica utiliza a designação de ingredientes farmacêuticos ativos para descrever produtos que são farmacologicamente ativos, resistentes à degradação, altamente persistentes em meio aquoso, potencialmente capazes de produzir efeitos adversos em organismos aquáticos²⁵. Fármacos liberados no ambiente podem impor potencial toxicidade em qualquer nível da hierarquia biológica¹⁷.

O ACT dentre compostos farmacêuticos tem sido detectado em amostras ambientais, estações de tratamento de esgotos, águas superficiais do mar e águas subterrâneas. As concentrações reportadas são da ordem de ng L^{-1} , $\mu\text{g L}^{-1}$ entretanto já foram encontrados compostos no meio ambiente em concentrações na ordem de mg L^{-1} .²

O DCFS é outro fármaco que preocupa, devido a sua persistência à biodegradação e por ser frequentemente detectado em águas subterrâneas, afluentes e efluentes de estações de tratamento de esgoto, rios e lagos em concentrações de até $4,4 \mu\text{g.L}^{-1}$.²⁶

Diversos estudos têm demonstrado que estas substâncias são persistentes no meio ambiente e não são completamente removidas nas estações de tratamentos, evidenciando a necessidade em desenvolver processos que promovam a remoção efetiva dos fármacos e de outros compostos persistentes e contaminantes de água.

1.4 Estudos eletroquímicos

A escassez da água e a necessidade de tratamento do percentual poluído justificam a enorme quantidade de pesquisa a ser realizada para identificar novos métodos de purificação da água a um custo menor e com menos energia, ao mesmo tempo minimizando o uso de produtos químicos e de impacto sobre o meio ambiente²⁷.

A Eletroquímica como ramo da físico-química oferece abordagens promissoras para a prevenção de problemas de poluição na indústria de processo. A vantagem inerente é a sua compatibilidade ambiental, devido ao fato de que usa um reagente limpo, o elétron. As estratégias incluem tanto o tratamento de efluentes e água, como o desenvolvimento de novos processos ou produtos com efeitos menos prejudiciais²⁸.

O uso de processos Eletroquímicos no controle de poluentes em águas, efluentes urbanos e industriais consiste no uso de materiais eletrocatalíticos, onde através de um

processo integrado combinando-se processos convencionais de tratamento e o uso de reatores eletroquímicos apropriados almejando-se a obtenção de um sinergismo que aumente a eficiência do processo de tratamento^{29; 30}.

Técnicas de tratamento avançadas são, portanto, necessários para lidar com tais poluentes. Perante este cenário, os métodos de tratamento eletroquímico são significativos e relevantes¹.

1.4.1 Processos Oxidativos Avançados (POAs)

Processos oxidativos avançados (POAs) são tecnologias baseadas na intermediação (produção e utilização) de hidroxila ou outros radicais para oxidar compostos recalcitrantes, tóxicos e não biodegradáveis a vários subprodutos e, eventualmente, para produtos finais inertes²³.

O objetivo final da oxidação de poluentes de efluentes é mineralizar (converter) os constituintes de um poluente orgânico em moléculas relativamente inofensivos e em moléculas inorgânicas simples. A oxidação pode ser generalizada da seguinte forma: para compostos inorgânicos a remoção de elétrons para produzir um estado maior de oxidação. Para compostos orgânicos a combinação de material carbonáceo com o oxigênio para produzir um composto mais oxigenado³¹.

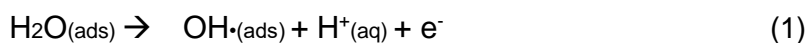
A adequação dos POAs para a degradação de poluentes aquosos foi reconhecida na década de 1970 e muito trabalho de pesquisa tem sido empreendido para comercializar alguns destes processos. Os POAs têm mostrado grande potencial no tratamento de poluentes em baixas e altas concentrações e têm encontrado aplicações tão diversas como o tratamento das águas subterrâneas, na destruição de lamas de águas residuais municipais, no controle de compostos orgânicos voláteis (COVs)³¹, na redução da poluição atmosférica e na remediação do solo. Na última década estes também têm sido aplicados para a redução da poluição causada pela presença de produtos farmacêuticos em águas residuais.²³

Os POAs mais comuns para a produção de radicais $\text{OH}\cdot$ são o processo de Fenton (adição de H_2O_2 a sais de Fe^{2+})³², o processo de Fenton foto assistido, fotocatalise usando o TiO_2 e radiação UV³³, a combinação de ozônio/ H_2O_2 , fotólise H_2O_2 / luz UV⁹.

As desvantagens dos POAs convencionais são: os custos relativamente elevados, a necessidade de adição de produtos químicos, vida curta de fontes de luz ultravioleta e elevados coeficientes de absorção da água a ser tratada⁹.

1.4.2 Processos Oxidativos Avançados Eletroquímicos (POAEs)

Os processos de oxidação avançados eletroquímicos, também conhecido como incineração eletroquímica, destina-se a mineralização do poluente alvo, gerando radicais hidroxila extremamente reativos no anodo por meio de dissociação por eletrólise da molécula de água adsorvida na superfície do eletrodo (equação 1).¹



Os POAEs têm atraído cada vez mais atenção como uma alternativa viável para os processos convencionais de tratamento^{34; 35} e como um processo que pode evitar os inconvenientes dos POAs convencionais. Os POAEs possuem várias vantagens, incluindo configuração simples do par de eletrodos (anodo e catodo), fabricação de eletrodos relativamente fácil e a mineralização da maioria dos poluentes aquosos à temperatura e pressão ambientes³⁶. A eficiência dos POAEs depende fortemente do material do anodo, do eletrólito, da potência aplicada (corrente e voltagem). O anodo é o componente mais importante. A iniciação do processo eletroquímico global é sobre a sua superfície³⁷. Neste processo, os radicais $\text{OH}\cdot$ são produzidos eletroquimicamente numa reação anódica diretamente a partir da água a ser tratada³⁸. Ao utilizar a produção eletroquímica de radicais hidroxilas, não é necessária a adição de substâncias químicas e o processo pode ser realizado a custos acessíveis⁹.

O método eletroquímico para a mineralização de poluentes orgânicos é uma nova tecnologia, interessante para o tratamento de águas residuais e compete com o processo de oxidação química utilizando oxidantes fortes. A principal vantagem desta tecnologia é que somente a energia elétrica é consumida³⁹ e utilizada, o processo possui potencialidade de não só remover os contaminantes de interesse, mas também de mineralizá-los.

Quanto a oxidação eletroquímica por POAEs a extensão da combustão de poluentes recalcitrantes presentes em águas residuais pode ser classificada de acordo com as seguintes etapas: (I) degradação primária: onde ocorre a mudança estrutural da molécula do poluente, possibilitando a remoção por processos biológicos de baixo custo; (II) degradação aceitável: envolve a decomposição parcial do composto poluente onde o nível de toxicidade seja aceitável pela legislação ambiental vigente; (III) degradação total: compreende a mineralização completa do poluente^{40; 41}. Devido a elevada eficiência de tratamento, a rápida velocidade de reação e facilidade de operação, esta técnica tem despertado atenção e é baseada na eletrólise não seletiva através do radical hidroxila gerado (segundo oxidante conhecido mais forte).⁴²

No processo eletroquímico, os poluentes são destruídos por qualquer processo de oxidação direta ou indireta. No processo de oxidação direta, os poluentes são primeiro adsorvidos sobre a superfície do anodo e, em seguida, destruídos pelo elétron proveniente da corrente aplicada (transferido da reação anódica), a combustão é decorrente da transferência superficial de átomos de oxigênio. Estes processos são aqueles cujas etapas principais ocorrem na superfície do eletrodo, o oxidante forte sendo essencialmente o radical hidroxilo²⁸. Para que a oxidação direta ocorra é necessário que o anodo apresente alto sobrepotencial para a RDO e possua estabilidade à corrosão. No processo de oxidação indireta, oxidantes fortes tais como ClO^-/Cl , O_3 , H_2O_2 , OH^\bullet são gerados eletroquimicamente, a combustão eletroquímica ocorre via formação 'in situ' de uma espécie oxidante durante a eletrólise. Os poluentes são então destruídos na solução mediante reação de oxidação gerada pelo oxidante, as principais etapas de reação ocorrem no seio da solução²⁸. Todos os oxidantes são gerados 'in situ' e são utilizados⁴³. A Figura 5 ilustra esquematicamente os processos para remoção de poluentes orgânicos.

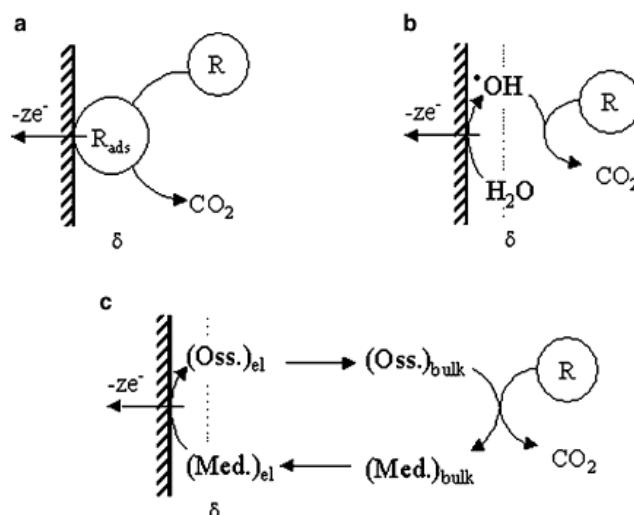


FIGURA 5: Esquema do processo eletroquímico para a remoção de poluentes orgânicos (R). (a) eletrólise direta; (b) via radical hidroxila produzido pela descarga da água e (c) via mediadores inorgânicos³⁹.

Três diferentes pressupostos são feitos para desenvolver o modelo que descreve a oxidação dos compostos orgânicos em um anodo de óxido metálico (MO_x):

I. As mesmas espécies ativas (MO_{x+1} – óxido superior) estão envolvidas na oxidação orgânica e no desprendimento de oxigênio;

II. Não há quimissorção dos compostos orgânicos no anodo;

III. A reação é de primeira ordem dos compostos orgânicos para a espécie ativa e de primeira ordem da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) para a espécie ativa³⁴.

A reação de oxidação dos compostos orgânicos com os radicais hidroxilas gerados eletroquimicamente ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}\cdot$) estão em competição com a reação paralela da descarga do radical a oxigênio ($\text{OH}\cdot \rightarrow \text{O}_2$). A atividade do radical hidroxila está fortemente ligada à sua interação com a superfície do eletrodo (M). Quanto mais fraca a interação, menor a atividade eletroquímica em direção a RDO (alto sobrepotencial para o desprendimento de oxigênio - η_{RDO}) e maior a reatividade química em direção a oxidação orgânica³⁹. A oxidação completa de compostos orgânicos em CO_2 é obtida em eletrodos não ativos (elevados η_{RDO} , e não participam da oxidação) devido a formação de radicais hidroxilas. A oxidação seletiva ocorre em eletrodos ativos (baixos valores de η_{RDO} e participam da oxidação) devido a formação de um óxido superior (MO_{x+1})³⁴.

Segundo Comninellis (1994)⁴⁴ pode-se considerar que na superfície do anodo dois estados de oxigênio ativo podem estar presentes: (i) oxigênio ativo adsorvido fisicamente (radicais hidroxilas $\text{HO}\cdot$ adsorvidos); (ii) oxigênio ativo quimissorvido (oxigênio na estrutura do óxido superior MO_{x+1}). Na ausência de compostos orgânicos oxidáveis o oxigênio ativo tanto adsorvido fisicamente como quimicamente produzem oxigênio molecular (O_2), Figura 6 ilustra as possibilidades de reação eletroquímica.

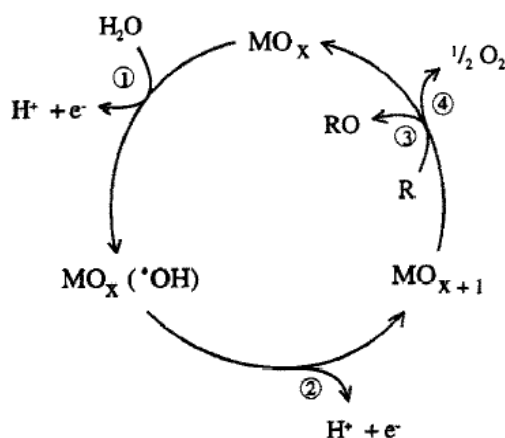
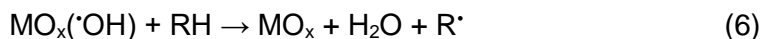
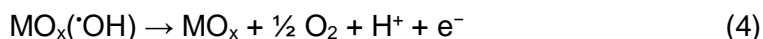
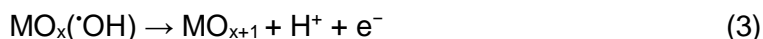
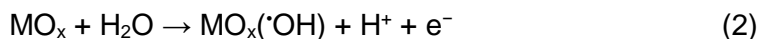


FIGURA 6: Representação esquemática da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em anodos de óxido (MO), que formam o óxido superior (MO_{x+1}).³⁴

As reações que ocorrerem na oxidação da água em eletrodos de óxidos metálicos dão origem a radicais hidroxilas adsorvidos (Eq. (2)), que potencialmente, evoluem para a formação de oxigênio quimissorvido (Eq. (3)) ou evoluem para o desprendimento de oxigênio (Eq. (4)). O oxigênio quimissorvido, por sua vez, pode evoluir no sentido do desprendimento de oxigênio de acordo com a Eq. (5). Compostos orgânicos oxidáveis podem, como consequência, serem oxidados por radicais hidroxilas adsorvidos (Eq. (6)), ou pelo oxigênio adsorvido (Eq.(7)), ou por ambos estes caminhos⁴⁵.



A oxidação eletroquímica (OE) deve ser caracterizada em ambos os casos por alta conversão e seletividade do produto alvo e por alta eficiência de corrente. Muitas vezes, o elevado número de parâmetros operacionais que podem ser ajustados faz uma investigação empírica excessivamente oneroso, de modo a individualizar as condições que permitem otimizar um processo eletroquímico⁴⁵.

A eletrocatalise é a otimização dos processos do eletrodo por uma escolha criteriosa dos materiais⁴⁶. Definida como o aumento da taxa de uma reação eletroquímica por uma substância o eletrocatalisador⁴⁷. O termo "eletrocatalise" implica a influência do material do eletrodo sobre a velocidade da reação. Como um dos objetivos a melhoria da atividade do eletrodo através da mistura de dois ou mais componentes à procura de efeitos sinérgicos. Estes efeitos são normalmente atingidos, quando os componentes entram em contato eletrônico íntimo⁴⁶. Nos últimos 50 anos de eletrocatalise, foi possível testemunhar a expansão na área de reações e de materiais do eletrodo⁴⁶.

Segundo Trasatti (2000)⁴⁶ a evolução na ciência dos materiais tem beneficiado a eletrocatalise como, por exemplo, na melhoria da preparação e no controle da qualidade dos materiais. Assim a natureza da fase sólida e a estrutura da superfície de um eletrodo afetam a natureza e a taxa de reações que ocorrem na interface, reações essas que possuem dois tipos de limitações: (I) Os reagentes interagem pouco com o eletrodo; (II) há uma forte interação com o eletrodo⁴⁸. Desta forma, estudos eletrocatalíticos tem a premissa de investigar a influência que a natureza do material exerce sobre a cinética da reação eletródica.⁷⁴

1.5 Anodos dimensionalmente estáveis (ADE)

Os anodos dimensionalmente estáveis (ADEs, patenteado pela Diamond Sharmrock Technologies S.A. em Genebra – Suíça, com o nome de *Dimensionally Stable Anodes*, DSA[®]) constituem uma das maiores e surpreendentes descobertas

tecnológicas dos últimos 50 anos e já possuem lugar na história da eletroquímica⁴⁶. O nome é devido a não dissolução desses eletrodos, sendo insolúveis, contrariamente aos antigos anodos de grafite consumidos durante a produção de cloro/soda, necessitando de ajuste dimensional contínuo.

Eletrodos do tipo ADE consiste de uma mistura de óxidos de metais de transição geralmente preparados por decomposição térmica de precursores adequados, alguns dos quais são eletrocataliticamente ativos, enquanto que os outros aditivos são destinados a melhorar a seletividade e estabilidade por ação sinérgica⁴⁹. Cada componente tem um papel bem definido: eletrocatalisador, promotor de estabilidade, intensificador de seletividade, etc. A ação de cada componente depende da sua estrutura cristalina e eletrônica, e do grau de mistura com outros componentes⁵⁰. Os ADEs foram primeiramente explorados pela indústria eletroquímica com o intuito de aprimorar a performance de reatores para a reação de desprendimento de cloro (RDCI). Deste ponto em diante, houve um aumento progressivo nos estudos fundamentais desses materiais objetivando estender sua aplicação em vários processos eletródicos, como por exemplo, nas reações de desprendimento de oxigênio (RDO).⁶⁹

De acordo com Trasatti (1980) e Da Silva et al., (2000) diferentes métodos já foram propostos para o preparo de eletrodos do tipo ADE. No entanto, se verifica que o método mais utilizado nos processos industriais é baseado no preparo de ADE policristalinos mediante a decomposição térmica da mistura dos sais precursores sobre o suporte metálico rugoso, geralmente o titânio (Ti).

As técnicas de preparação de eletrodos atualmente em uso visam obter a melhor combinação possível dos seguintes pré-requisitos: (i) suporte metálico barato, (ii) espessura da camada ativa fina, (iii) método de confecção fácil e rápido e (iv) alta estabilidade mecânica e química da camada ativa⁶⁹. A pesquisa aplicada está na direção de substituir ótimos, mas caros eletrocatalisadores por materiais mais baratos^{51; 52}.

A temperatura de calcinação e a natureza do precursor parecem ser os principais fatores que influenciam as propriedades do óxido resultante⁴⁹. Em temperaturas de calcinação baixas óxidos amorfos e microcristalinos são formados⁵³. Em altas temperaturas uma camada facilmente quebradiça do óxido pode ser formada. Deste modo, a temperatura de decomposição (calcinação) da mistura precursora deve ser suficientemente alta para se obter a formação do filme de óxidos sem, no entanto, comprometer as propriedades mecânicas e elétricas do substrato metálico⁸⁸. O tamanho dos cristais influem nos parâmetros físicos (área de superfície e morfologia) e nos fatores eletrônicos da superfície do eletrodo⁵⁴.

Os filmes de óxidos são constituídos de cristalitos separados por defeitos (rachaduras) e de regiões porosas^{64; 69}. A estrutura deste filme apresenta basicamente

três tipos de interface: (a) macro fronteira óxido/solução (superfície externa); (b) microfronteira óxido/solução, devido a permeação de líquido nos poros e nas rachaduras inter-granulares (superfície interna); (c) interface suporte/camada ativa (óxido). As interfaces (a) e (b) são importantes para a eletrocatalise e a última (c) relaciona-se com a estabilidade dimensional do filme⁸⁴.

Quanto as propriedades eletrônicas dos ADEs o processo de condução elétrica nos sólidos requer o movimento dos elétrons, o qual por sua vez é dependente da estrutura eletrônica do material. Os óxidos de maneira geral, podem ser isolantes, condutores ou semicondutores⁸⁴.

1.6 Busca por novos materiais eletrocatalisadores

Materiais eletródicos aplicados em oxidação eletroquímica são classificados em anodos ativos e anodos inertes, sendo esta classificação baseada no valor do sobrepotencial para evolução de oxigênio (η_{RDO}) e característica do material^{1;53}. Anodos ativos são aqueles que apresentam baixo sobrepotencial para a RDO, tais como IrO_2 e RuO_2 . Óxidos dos metais nobres são geralmente ativos como eletrocatalisadores para a RDO⁵⁵. Anodos inertes são aqueles que apresentam um elevado sobrepotencial para a RDO, tais como SnO_2 dopados com Sb, Diamante Dopado com Boro (DDB) e PbO_2 .

Os materiais de eletrodo padrão que normalmente são utilizados, como por exemplo Ti, Pt, grafite ou são caros, ou não são estáveis para eletrólise. A busca por novos materiais para utilização como anodos permite economia de energia, tornando o processo de eletrólise mais barato⁵⁶.

Óxidos utilizados os revestimentos à base de RuO_2 e de IrO_2 aparentemente possuem baixa reatividade para a oxidação biológica^{44; 57; 58;59}. Os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB) muito atraente devido à sua eficácia na oxidação de vários poluentes orgânicos^{59; 60} são caros. Dessa forma outros revestimento como PbO_2 e SnO_2 , podem ser altamente eficazes para a mineralização completa de poluentes^{58; 59}.

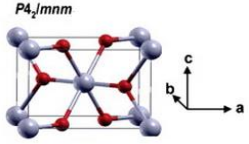
O dióxido de estanho (SnO_2) tem atraído muita atenção como possível material de anodo⁶¹, devido ao baixo custo, facilidade de fabricação, boa estabilidade química e é considerado um candidato promissor para muitas aplicações eletroquímicas, este material geralmente é dopado para reduzir o intervalo de energia entre a banda de valência e a banda de condução (bandgap) e aumentar a condutividade³⁶. Este óxido tem sido estudado como uma alternativa de material eletródico para a oxidação de compostos orgânicos biorrefratário (não decompostos por micro-organismos sob condições normais). Possui alta transparência na região do espectro visível e alta

refletividade na região do infravermelho. Durante o processamento deste material surgem defeitos, como vacâncias de elétrons, favorecendo o aumento populacional na banda de condução, tornando o material um semiconductor do tipo-n⁶², este óxido possui uma lacuna de banda larga de 3,6 eV ⁶³.

A ocorrência simultânea de transparência e condutividade deste óxido é uma característica única entre os elementos do Grupo-IV da tabela periódica⁶⁴. Muitos aspectos das propriedades de superfície do SnO₂ estão relacionados a dupla valência do estanho, facilitando a transformação reversível da composição da superfície, a partir da estequiometria de superfície com cátions Sn⁺⁴ para uma superfície reduzida com cátions Sn²⁺, em função do potencial químico do oxigênio no sistema. Assim modificando a estrutura eletrônica da superfície pela formação de Sn (5s), um derivado de estado de superfície que se encontra profundamente dentro do intervalo de energia (bandgap) e também causa um abaixamento da função de trabalho⁶⁵.

A combinação de (I) elevada estabilidade química e eletroquímica como consequência do intervalo de energia grande entre as bandas, (II) elevada condutividade elétrica do SnO₂ dopado e (III) elevado sobrepotencial para RDO, torna o dióxido de estanho um material eletródico atraente para a oxidação de produtos orgânicos⁵⁶. Na tabela 1 a síntese de algumas propriedades físicas, termodinâmicas e cristalográficas do SnO₂.

TABELA 1. Dados referentes as propriedades físicas, cristalográficas e termodinâmicas do SnO₂.

PROPRIEDADES FÍSICAS							
SnO ₂ – Mineral Cassiterita – 40ppm de abundância na crosta terrestre							
Estrutura do cristal	Densidade (ρ) / g cm ⁻³	Dureza / Mohs	Grupo espacial	Resistividade/ Ω cm	Índice de Refração		
Tetragonal	6,99	6,5	P4 ₂ mm	~ 3,77 x 10 ⁻²	n _α	n _β	n _γ
					2,006	2,097	-
PROPRIEDADES CRISTALOGRÁFICAS							
Tipo de Estrutura			Z	Parâmetros de rede			
				a / Å	b / Å	c / Å	
Rutila		α = β = γ= 90°	2	4,737	-	3,186	
							
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS							
Δ _f H ⁰ (298,15 K) / kJ mol ⁻¹			S ⁰ (298,15 K) / kJ mol ⁻¹		H ⁰ (298,15 K) – H ⁰ (0) / kJ mol ⁻¹		
- 577,63 ± 0,20			49,04 ± 0,10		8,384 ± 0,020		

(DAS e JAYARAMAN, 2014; BATZIL e DIEBOLD, 2005; GONÇALVES, 2012)^{64; 65; 66}.

1.6.1 Óxidos do tipo Rutila

O conhecimento detalhado da estrutura de superfície é o primeiro e crucial passo na obtenção do detalhamento dos mecanismos de reação em escala molecular. Superfícies de óxidos metálicos são principais exemplos da estreita relação entre estrutura e reatividade⁶⁷. O nome "rutila" é derivado do latim *rutilus* por causa da cor vermelha escura observada em algumas amostras em luz transmitida, contudo pode ser translúcida ou opaca. Rutila é um polimorfo de alta pressão e de alta temperatura, isoestrutural (apresentam o mesmo tipo de estrutura cristalina e composição química diferente), o mais comum que ocorre naturalmente em dióxidos como o de titânio, de estanho e outros⁶⁸.

No caso do TiO_2 a estrutura rutila (tetragonal, grupo espacial $P4_2/mnm$ é a fase mais comum), com parâmetros de célula unitária $a = b = 4,584 \text{ \AA}$, $c = 2,953 \text{ \AA}$. Na estrutura, o bloco de construção básico consiste de átomos numa configuração mais ou menos octaédrica distorcida. A face da superfície (110) da rutila é a face do cristal mais estável e orientações simples podem ser usadas para prever essencialmente a estrutura e a estabilidade. A superfície de TiO_2 (110) é muito estável, não obstante, se reconstrói e reestrutura a altas temperaturas sob ambas condições oxidante e redutoras⁶⁷, a estrutura descrita para o TiO_2 é muito parecida com a do SnO_2 . A célula unitária é tetragonal simples, contém seis átomos, dois estanhos e quatro oxigênios⁶⁹.

A fase ativa para oxidação por alguns catalisadores de metal é, de fato, os seus óxidos, em vez do metal puro. O ciclo catalítico dos óxidos pode incluir a reação do oxigênio presente na estrutura do óxido a partir da superfície do catalisador com o reagente e a substituição do oxigênio da estrutura pelo oxigênio em fase gasosa, no final do ciclo, chamado mecanismo de Mars-Van Krevelen. Este é o caso de SnO_2 e pode explicar sua adequação como um catalisador de oxidação⁶⁵.

A estrutura do cristal está representada nas figuras 7 e 8.

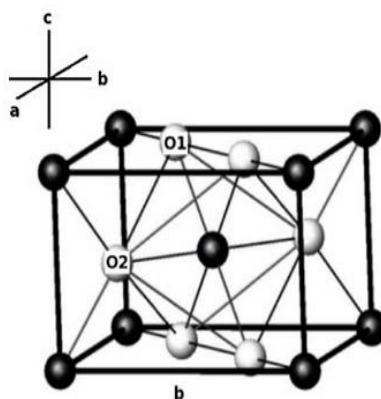


FIGURA 7: Representação da célula unitária da estrutura rutila. Esferas brancas indicam os átomos de Oxigênio, e esferas escuras representam os átomos do metal⁷⁰.

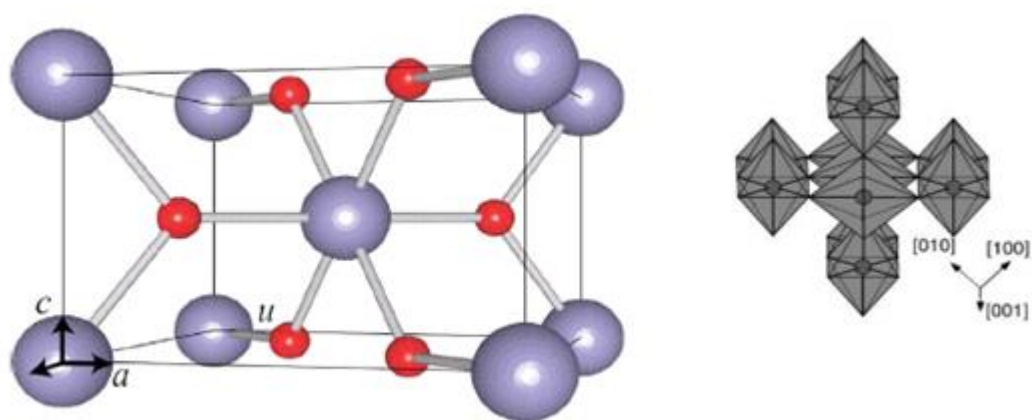


FIGURA 8: A célula unitária tetragonal. A estrutura octaedro ligeiramente distorcido são as unidades de construção básica. O empilhamento do octaedro na estrutura é mostrada ao lado direito⁶⁷, estrutura rutila referente ao SnO_2 .

1.6.2 Óxidos Mistos: Sb-SnO_2

Eletrodos industriais nunca são constituídas por um único óxido⁴⁹, ou seja, dificilmente óxidos puros apresentam aplicações práticas em processos eletroquímicos. Normalmente é adicionada um segundo (dopante) ou terceiro (co-dopante) componente óxido para modular as propriedades do eletrodo⁷¹. Com a dopagem adequada e com dopantes selecionados a atividade eletrocatalítica ou a estabilidade do eletrodo pode ser consideravelmente melhorada⁷². A dopagem de semicondutores de grande banda de energia (lacuna de 3,0 - 4,0 eV) tais como o TiO_2 , ZnO_2 e o SnO_2 , com elementos 2p-, 3p-, 6p- ou 3d-, provoca mudanças substanciais nas propriedades óticas e eletrônicas. Os dopantes podem aumentar a concentração de portadores de cargas ou a atividade catalítica⁶⁵. A dopagem do tipo n pode aumentar a condutividade do material, o que, em combinação com a propriedade de alta transparência no ultravioleta-visível, permite a utilização do SnO_2 na forma de eletrodos transparentes. Deste modo, técnicas

que melhoram o transporte elétrico neste material, bem como sua modulação e controle são altamente atraentes⁷³. Vários elementos têm sido utilizados como dopantes, a utilização de elementos do grupo V da tabela periódica em geral provocam o aumento da condutividade dos óxidos de SnO_2 .⁶⁴ O Sb foi verificado como o mais eficaz no aumento da atividade eletrocatalítica do SnO_2 .^{56; 74} A introdução de átomos de Sb no óxido de estanho aumenta a densidade das junções de ligação cruzada.^{64; 75}

O eletrodo Sb- SnO_2 tem um elevado sobrepotencial para RDO, sendo um gerador de radicais hidroxila mais eficaz do que os anodos de baixo sobrepotencial para a RDO, como por exemplo, RuO_2 (levando em consideração a influência do eletrólito³⁷), alcançando assim a combustão a frio de substratos através de uma oxidação indireta, ou seja, mediada, pela ação dos radicais $\text{HO}\cdot$.³⁶

Eletrodos à base de SnO_2 tipicamente são preparados por deposição térmica de uma camada fina do óxido metálico sobre uma base de metal⁷⁶. Filmes finos de SnO_2 dopado com antimônio (Sb) apresentam propriedades eletroquímicas interessantes em diferentes processos de eletrodos, como a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos a temperatura ambiente, produção de ozônio e eletrossíntese orgânica^{77; 78}. Apesar das vantagens dos anodos de Sb- SnO_2 que exibem condutividade elétrica moderada ($\sim 1,8 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$)⁷⁹, este anodo tem um tempo de vida curto⁵⁶ e é susceptível a um processo de desativação durante eletrólise em soluções ácidas causadas por passivação / corrosão da camada de óxido⁸⁰.

1.7 Reatores eletroquímicos

Reator é um recipiente onde ocorre a reação química. No estudo das oxidações eletroquímicas a seleção do material apropriado para o anodo é essencial, contudo a estrutura do reator pode afetar o desempenho da oxidação. De acordo com Walsh (2001)⁸¹ há muita importância na concepção (ou escolha) de um reator eletroquímico para um processo específico. Reatores de conversão de energia e síntese eletroquímica utilizarão diferentes condutores na destruição de contaminantes.

O reator de batelada (com agitação) é o reator eletroquímico mais utilizado, possui configuração simples e baixo custo, contudo apresenta uma baixa transferência de massa e baixa eficiência em tratamentos⁴².

Na última década foram propostos outros tipos de reatores com melhor transferência de massa (através do aumento da proporção área / volume do eletrodo), apresentando bons resultados no tratamento de águas residuais. Entre os tipos sugeridos há o reator filtro-prensa⁴², esquematizado na Figura 9.

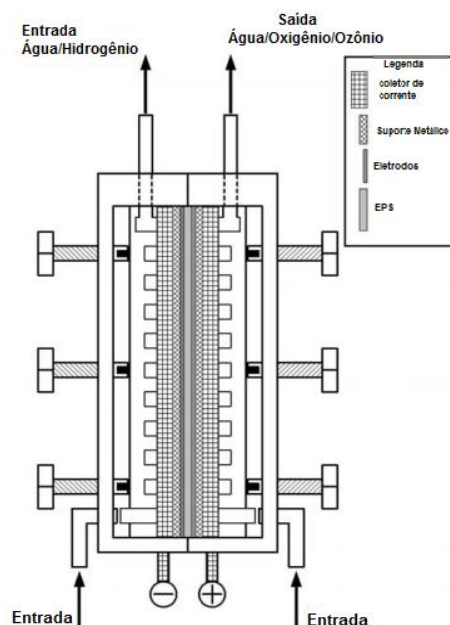


FIGURA 9: Esquema representativo descrevendo os principais componentes de um Reator filtro-prensa na condição de “zero-gap” (DA SILVA et al., 2010).

A oxidação indireta de poluentes orgânicos ocorre através de mediadores, que são gerados continuamente no anodo, a transferência de massa é a etapa controladora da reação. Dessa forma, a hidrodinâmica na superfície do eletrodo, a maneira como a agitação é efetuada, o efeito das bolhas de gás formadas, entre outros, influencia na eficiência do processo.

Dependendo do condutor iônico utilizado, o reator eletroquímico pode ser classificado em duas categorias: (i) Tipo-I, o material do eletrodo inerte é imerso em eletrólitos líquidos especialmente preparados, e (ii) Tipo-II, o conjunto de eletrodo/membrana, (MEA, “*Membrane Electrode Assembly*”), compreende a utilização de um EPS e eletrodos de difusão de gás ou de malha fina, responsável pela eletrólise da água livre de eletrólito em condições de zero-gap, prensados sobre o EPS. Estes reatores como por exemplo o filtro prensa, apresentam a vantagem de permitir que as microbolhas que saem da MEA possam ser lançadas diretamente na cessão do tratamento de água. O uso de um sistema de arrefecimento, em princípio, não é necessário, ou seja, estes reatores operam no seu desempenho máximo a temperaturas moderadas (25 -35°C)⁸².

O conjunto eletrodo membrana (MEA), comumente consiste de uma camada de catalisador de metal precioso depositada em cada lado da membrana polimérica trocadora de próton⁸¹ ou o eletrocatalisador na forma de pequenas partículas é mantido em contato íntimo com o EPS através da pressão mecânica exercida pelo coletor de corrente. As zonas ativas para eletrólise da água, são formadas somente nas regiões

do eletrodo em contato íntimo com a interface EPS / eletrodo. A pressão aplicada sobre a MEA é controlada para aumentar a atividade na região da superfície⁸². A Figura 10 mostra uma representação esquemática de uma célula EPS utilizada para a oxidação de poluentes orgânicos.

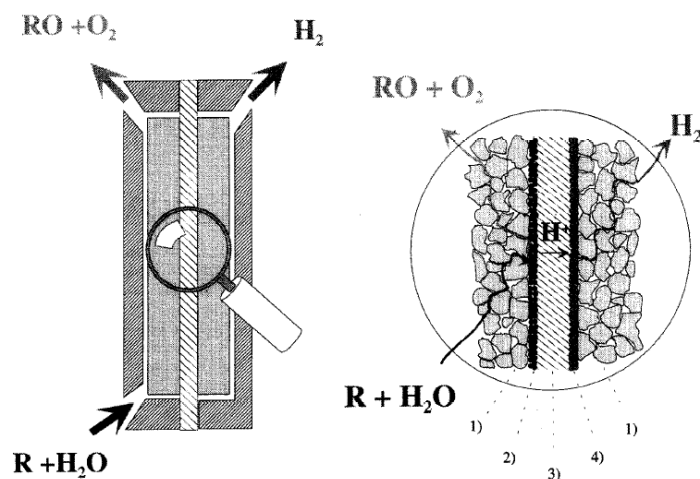


FIGURA 10: Representação esquemática de uma célula eletroquímica utilizando um eletrólito polimérico sólido. (1) coletor de corrente poroso, (2) anodo, (3) eletrólito polimérico sólido e (4) cátodo⁸³

Os reatores funcionam como células eletroquímicas onde as reações de oxidação e redução são acoplados e ocorrem separadamente em camadas de catalisador/eletrodos localizados em diferentes lados do eletrólito⁸⁴.

Em relação ao uso do eletrólito polimérico sólido (EPS), podem ser citadas vantagens como a separação de misturas perigosas, a prevenção da mistura dos reagentes ou produtos, a não necessidade da adição de eletrólitos líquidos a fase aquosa, entre outras⁹⁶. O eletrólito sólido é responsável por manter constante e alta a condutividade da solução, diminuindo a queda ôhmica (a mudança de potencial devido ao produto de corrente pela resistência da solução contida entre a superfície do eletrodo de trabalho e a do eletrodo de referência (ER))⁸⁵. Como principais desvantagens têm-se a durabilidade do EPS, o custo de implantação em larga escala, a geometria de célula mais complexa.⁹⁶ Utilizar membranas de troca iônica, como o EPS, permite sínteses eletro-orgânicos sem a adição de um eletrólito de suporte.⁸³

Reatores com membrana ES requerem um circuito externo de elétrons. Como consequência, duas camadas de eletrodo (anodo e catodo), em contato íntimo com a membrana e com os coletores de corrente, instalados diretamente adjacente à membrana, fixos em ambos os lados para fechar o circuito. A característica única de reatores de membrana EPS, o controle galvanostático do fluxo externo de elétrons ou, o controle potencioestático do potencial do eletrodo oferecem oportunidades para

conduzir as reações nos dois eletrodos na direção desejada.⁸⁴ A configuração permite que tanto o fornecimento de reagente como a eliminação dos produtos gerados na interface tridimensional formada na junção EPF/EPS/solução, seja satisfatório mesmo em densidade de corrente aparente elevada. Além disso, a distribuição do eletrocatalisador pode ser feita através da deposição eletroquímica deste diretamente sobre o EPS^{40; 84}.

A principal dificuldade na confecção de um MEA está relacionada com o fato das zonas ativas na interface trifásica EPF / EPS / solução estarem restringidas somente aos pontos onde há um contato íntimo entre as partículas do eletrocatalisador e a membrana, Figura 11. Portanto, no caso da MEA, a densidade de corrente real nos pontos de contato entre EPF e EPS é consideravelmente superior ao valor aparente do eletrocatalisador e a membrana⁴⁰.

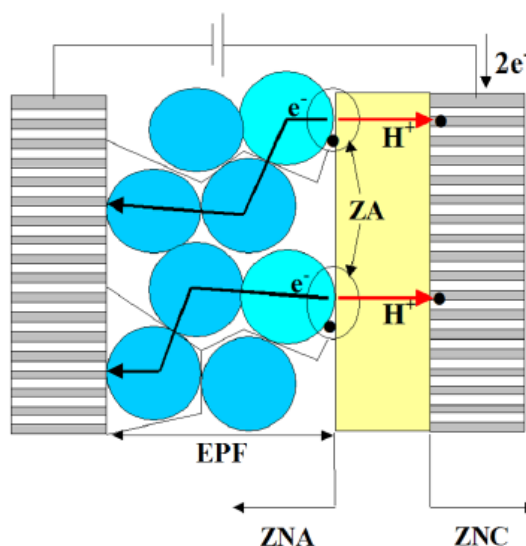


Figura 11: Esquema representativo dos processos elementares presentes nos reatores eletroquímicos do tipo MEA. Onde EPF é eletrodo permeável a fluido; ZA é zona ativa; ZNA é zona de nucleação anódica e ZNC é zona de nucleação catódica.

As zonas ativas (ZA) são constituídas pelo contato EPF com o EPS e é neste contato que ocorre as reações eletroquímicas. A membrana de troca protônica (EPS) possui grupos sulfônicos que lhe dão caráter ácido, o próton gerado no anodo migra através do EPS até o catodo onde será reduzido (encontram os elétrons gerados na reação de oxidação), ilustrado na Figura 11.

Os produtos gerados na zona ativa catódica são eliminados por difusão através de caminhos preferenciais disponíveis na microestrutura do EPF. Portanto, o resultado destes eventos é a criação de zonas de nucleação anódica (ZNA) e catódica (ZNC) referentes à geração contínua de produtos⁴⁰.

Embora haja tendência aparente em se esperar uma maior resistência ao transporte de massa devido ao transporte de espécies através de um meio poroso, tem-se na maioria dos casos que os reatores baseados na tecnologia MEA apresentam uma hidrodinâmica bastante eficiente^{40; 82}.

1.7.1 Eletrólito Polimérico Sólido (EPS)

As membranas poliméricas podem ser classificadas em dois grandes grupos: as membranas porosas e as densas. O grupo de membranas densas de gás possuem duas categorias: os condutores mistos íon-elétron e os condutores de íons. Os condutores mistos são aqueles em que os valores de condutividade iônica e eletrônica são comparáveis, os condutores de íons referem-se a eletrólitos sólidos (ES), que exibem uma condutividade iônica duas ordens de magnitude maior do que a sua condutividade eletrônica⁸⁴.

Nas membranas de eletrólito sólido ocorre a transferência de oxigênio na forma da espécie iônica, O^{2-} saltando de vacância a vacância na rede do material sólido, impulsionado pela diferença de potencial eletrostático. As membranas podem ser neutras ou carregadas. Membranas de troca catiônica que contêm 10-15% mol de teor iônico e são chamados ionômeros. Os ionômeros mais utilizados são ionômeros perfluorosulfonato (PFSIs), que são copolímeros de tetrafluoroetileno e éter vinil perfluorinado contendo um grupo fluoreto sulfonil terminal (SO_2F)⁸⁶.

O Nafion é uma membrana de troca protônica com grupos de ácido sulfônico e tem sido usado como EPS. Esta membrana tem um teor ácido equivalente a uma solução de H_2SO_4 10% (m/m), oferecendo um ambiente ácido para as reações eletroquímicas⁸³.

Os ionômeros Nafion foram desenvolvidos e são produzidos pela E.I. DuPont Company. Estes materiais são produzidos por copolimerização de um comonômero vinil éter perfluorado com tetrafluoroetileno (TFE), resultando na estrutura química dada abaixo na Figura 12.

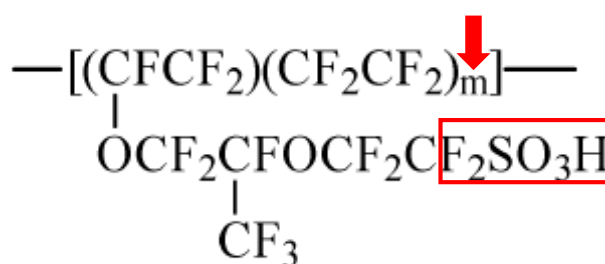


Figura 12: Estrutura química do Nafion

O valor de m pode ser tão baixo como 1. O grupo SO_2F é facilmente hidrolisado para formar o local de permuta catiônica fortemente ácida SO_3^- . O polímero possui excepcional estabilidade mecânica, térmica, química, tem sido utilizado como uma membrana separadora, em aplicações eletroquímicas e como um catalisador ácido em aplicações sintéticas⁸⁷.

As membranas de Nafion 117 são as mais comuns. A designação 117 refere-se a um parâmetro conhecido como peso equivalente (EW) da película como a razão entre o número de gramas de Nafion seco por mols de grupos de ácido sulfônico na forma ácida e uma espessura nominal de 0,007 polegadas. Membranas 115 e 112 também foram desenvolvidas.⁸⁸

O Nafion inicialmente estudado e desenvolvido para utilização como uma membrana separadora, permeável e seletiva em células eletroquímicas é utilizado na produção industrial em larga escala de NaOH , KOH , e Cl_2 . Esta membrana mantém os gases separados (Cl_2 e H_2) e evita a migração desfavorável de volta do íon hidratado OH^- a partir do catodo, permitindo o transporte de íons hidratados Na^+ do anodo. O maior interesse em Nafion nos últimos anos deriva de sua consideração como uma membrana condutora de próton em células a combustível⁸⁸.

Estudos têm demonstrado que o Nafion possui duas fases: a fase iônica e não-iônica. A forma como os grupos ionogênicos são organizados na fase rica em íon do polímero, formando agregados ou aglomerados, depende de diferentes fatores tais como: o solvente (água), o contra íon, a natureza química da matriz do polímero, a temperatura, etc. A seletividade da membrana para um solvente particular, depende da natureza do contra íon na fase de membrana. Assim, é importante compreender as seletividades da troca iônica e as propriedades do solvente (água). Quando o Nafion é hidratado, em grande medida, a condutividade elétrica é alta na forma protonada em comparação com as suas outras formas catiônicas⁸⁶.

Polímeros perfluorosulfônico naturalmente combinam-se em uma macromolécula, a extremamente elevada hidrofobicidade do esqueleto perfluorado, com a extremamente elevada hidrofiliabilidade dos grupos funcionais dos ácidos sulfônicos. Especialmente na presença de água, há origem uma separação hidrofóbica/ hidrofílica. Os grupos funcionais do ácido sulfônico se agregam para formar um domínio hidrófilo. Quando este é hidratado, portadores de carga protônicas se formam dentro das camadas internas do espaço de carga por dissociação dos grupos funcionais ácidos, e ocorre condutância de próton assistida pela dinâmica da água. Ainda que o domínio hidrofílico bem ligado é responsável pelo transporte de prótons e de água, o domínio hidrofóbico fornece ao polímero a estabilidade morfológica e impede que o polímero se dissolva em água⁸⁹.

Kreuer (2001) discute a estrutura do Nafion e a descreve como um arranjo baixo de objetos tridimensionais poliméricos (que podem ser denominadas agrupamentos), os espaços entre os quais são enchidos com água (canais), representado na Figura 13.

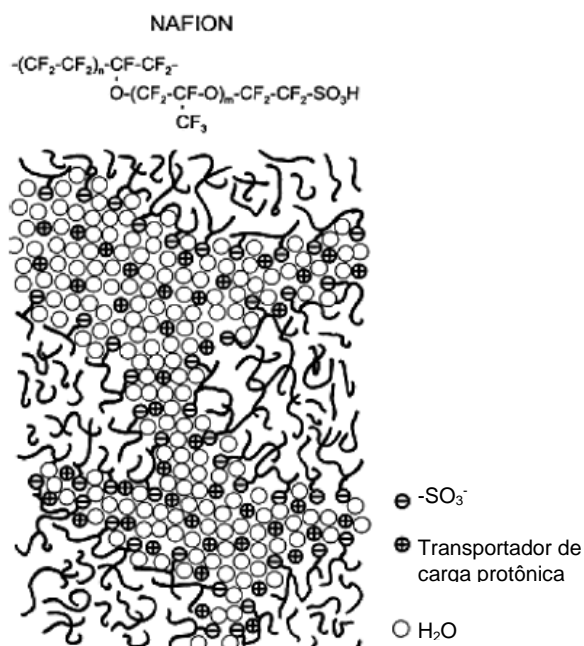


FIGURA 13: Representação esquemática das microestruturas de NAFION que ilustra a separação menos pronunciada hidrofóbico / hidrofílico.

Os sítios de troca iônica geralmente se agregam e formam aglomerados. Tal agrupamento iônico terá um efeito significativo sobre as propriedades mecânicas e de transporte iônico do polímero.⁸⁷

Gierke e colaboradores⁸⁷ concluíram que a morfologia do inchaço pela hidratação do Nafion foi melhor descrita por um modelo de rede de aglomerados iônicos que eram esféricos na forma de uma estrutura micelar invertida ("*cluster network model*"). Tendo em consideração a elevada permeabilidade seletiva iônica e a exigência de uma via de percolação, ou seja, caminhos contínuos através da membrana, os quais encontram-se completamente preenchidos com moléculas de água com diferentes graus de orientação. Para o transporte iônico em membranas Nafion, os agrupamentos iônicos esféricos foram ainda proposta a serem ligados entre si por estreitos canais, formando uma morfologia referida como o modelo de rede de cluster, mostrado na Figura 14^{87; 90}.

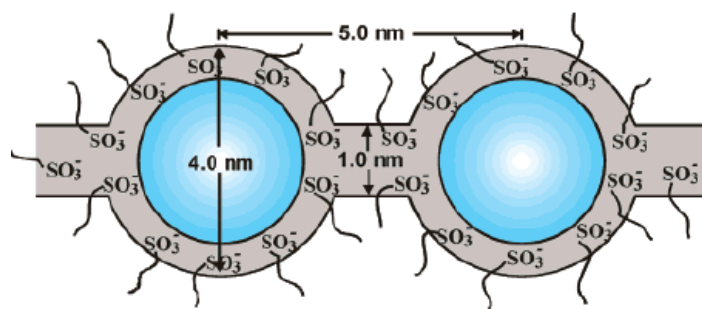


Figura 14: Modelo de aglomerado de rede para a morfologia do Nafion hidratado (retirado de Mauritz, K.A. and Moore, R.B. Chem. Rev. **2004**, 104, 4535-4585. Adaptado de Hsu, W. Y.; Gierke, T. D. *J. Membr. Sci.* **1983**, 13, 307).

A tensão interfacial polar/apolar restringe a elevada formação de canais estreitos na superfície/volume e conduz o sistema para dimensões maiores de domínio iônico⁸⁸. A hidratação do Nafion® ocorre com mudanças morfológicas e dimensionais. O aumento do conteúdo de água durante a hidratação das membranas de Nafion® ocorre pela expansão do tamanho dos clusters, com redistribuição dos sítios sulfonados e um aumento na quantidade de moléculas de água de hidratação por sítio iônico, a coalescência dos aglomerados⁸⁷. A morfologia vista na Figura 15 suporta esta ideia.

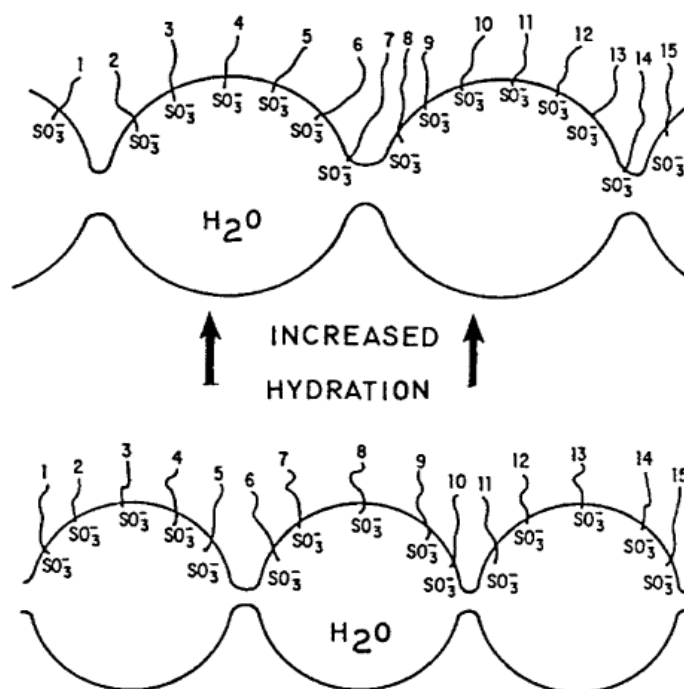


Figura 15: Evolução de um menor número de aglomerados maiores em tamanho, com o aumento da hidratação do Nafion de acordo com Gierke et al⁸⁷.

Gierke et al, 1981⁸⁷ propôs em seu modelo a existência desses canais hidrofílicos como justificativa a alta permeabilidade iônica e molecular observada. Considerando-se o comportamento hidrofílico da membrana, com a formação de canais preenchidos com moléculas de água, atribui-se o mecanismo de transporte iônico e molecular à difusão pelo meio aquoso. Com isso, a difusão de prótons ocorre através desses canais pelos mesmos mecanismos pelos quais ocorre em água pura. Portanto, a condutividade é dependente da química do próton explicada por dois mecanismos difusão estrutural e difusão veicular.⁹¹

Referências

- 1 GHATAK, H. R. Electrochemical Treatment of Hazardous Organic Pollutants—A Status Review. **Journal of Energy Technologies and Policy**, v. 3, n. 11, p. 84-89, 2013. ISSN 2225-0573.
- 2 FRANÇA, M. D. Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. 2011.
- 3 FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, n. 0, p. 944-964, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713006815> >.
- 4 CALDWELL, J. R. Diclofenac sodium in the treatment of rheumatoid arthritis and osteoarthritis. **Seminars in Arthritis and Rheumatism**, v. 15, n. 2, Supplement 1, p. 73-79, 1985. ISSN 0049-0172. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0049017285800159> >.
- 5 SOUZA, J. S. D.; FERRÃO, M. F. Aplicações da espectroscopia no infravermelho no controle de qualidade de medicamentos contendo diclofenaco de potássio. Parte I: dosagem por regressão multivariada. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 42, p. 437-445, 2006. ISSN 1516-9332. Disponível em: <
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-93322006000300013&nrm=iso >.
- 6 BARBER, L. B. 1.13 - Emerging Contaminants. In: AHUJA, S. (Ed.). **Comprehensive Water Quality and Purification**. Waltham: Elsevier, 2014. p.245-266. ISBN 978-0-12-382183-6.
- 7 TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, n. 70, p. 24-35, 2006. ISSN 2316-9036.
- 8 VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996. ISBN 8570411146.
- 9 KRAFT, A.; STADELMANN, M.; BLASCHKE, M. Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 103, n. 3, p. 247-261, 2003. ISSN 0304-3894. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389403002826> >.
- 10 HOLST, A.; EVERS, H. Experimental studies of new topical anaesthetics on the oral mucosa. **Swed Dent J**, v. 9, n. 5, p. 185-91, 1985. ISSN 0347-9994 (Print)0347-9994 (Linking).

- 11 **Principles of medicinal chemistry**. 4th ed. Baltimore ; : Williams & Wilkins, 1995. ISBN 0683033239.
- 12 TODD, P. A.; SORKIN, E. M. Diclofenac sodium. A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy. **Drugs**, v. 35, n. 3, p. 244-85, Mar 1988. ISSN 0012-6667 (Print)0012-6667 (Linking).
- 13 ROCHA, R. S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, p. 354-358, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000200016&nrm=iso >.
- 14 DE LUNA, M. D. G. et al. Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, n. 2, p. 565-570, 2014. ISSN 1876-1070. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876107013001417> >.
- 15 BOSCH, M. E. et al. Determination of paracetamol: Historical evolution. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 42, n. 3, p. 291-321, 2006. ISSN 0731-7085. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0731708506003311> >.
- 16 DE LUNA, M. D. et al. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1444-8, Jan 2013. ISSN 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking).
- 17 KUMMERER, K. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use--present knowledge and future challenges. **J Environ Manage**, v. 90, n. 8, p. 2354-66, Jun 2009. ISSN 1095-8630 (Electronic) 0301-4797 (Linking).
- 18 KOLPIN, D. W. et al. Response to comment on "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance". **Environmental Science & Technology**, v. 36, n. 18, p. 4004-4004, 2002. ISSN 0013-936X.
- 19 JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Human pharmaceuticals in wastewater treatment processes. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 35, n. 4, p. 401-427, 2005. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-22044444543&partnerID=40&md5=072ec721359b3df469ec2550e441ebda> >.
- 20 JJEMBA, P. K. Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment. **Ecotoxicol Environ Saf**, v. 63, n. 1, p. 113-30, Jan 2006. ISSN 0147-6513 (Print) 0147-6513 (Linking).
- 21 KUMMERER, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources--a

- review. **Chemosphere**, v. 45, n. 6-7, p. 957-69, Nov 2001. ISSN 0045-6535 (Print) 0045-6535 (Linking).
- 22 STACKELBERG, P. E. et al. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science of The Total Environment**, v. 329, n. 1-3, p. 99-113, 2004. ISSN 0048-9697. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969704001937> >.
- 23 KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009. ISSN 0160-4120. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008001268> >.
- 24 BILA, D. M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. **Química Nova**, v. 26, p. 523-530, 2003. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000400015&nrm=iso >.
- 25 RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513010436> >.
- 26 SCHEURELL, M. et al. Occurrence of diclofenac and its metabolites in surface water and effluent samples from Karachi, Pakistan. **Chemosphere**, v. 77, n. 6, p. 870-876, 2009. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509008923> >.
- 27 SHANNON, M. A. et al. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, v. 452, n. 7185, p. 301-310, 2008. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature06599> >.
- 28 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B517632H> >.
- 29 DOS SANTOS, P. K. et al. Descoloração e degradação do azo corante vermelho GRLX-220 por ozonização. **Quim. Nova**, v. 34, n. 8, p. 1315-1322, 2011.
- 30 DA SILVA, L. M. et al. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ for the electrochemical oxidation of Cibacron Marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v. 146, n. 0, p. 714-732, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861401888X> >.

- 31 PARSONS, S. **Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment**. IWA publishing, 2004. ISBN 1843390175.
- 32 NEYENS, E.; BAEYENS, J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. **Journal of Hazardous Materials**, v. 98, n. 1-3, p. 33-50, 2003. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037450951&partnerID=40&md5=8ae5088af3373b49dc55a37263fbc5c5> >.
- 33 HERRMANN, J. M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 115-129, 1999. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0033570369&partnerID=40&md5=062e28878b850d60215feec2bd61c45d> >.
- 34 SIMOND, O.; SCHALLER, V.; COMNINELLIS, C. Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2009-2012, 1997. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468697854758> >.
- 35 PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Electrochemical processes for the treatment of organic pollutants. **Chem. Rev.**, v. 109, p. 6541-6569, 2009.
- 36 YANG, S. Y. et al. Boosting the electrocatalytic activities of SnO₂ electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, n. 0, p. 317-325, 2012. ISSN 0926-3373. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731100484X> >.
- 37 KIM, S. et al. Effects of electrolyte on the electrocatalytic activities of RuO₂/Ti and Sb-SnO₂/Ti anodes for water treatment. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n. 1-2, p. 135-141, 2010. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-77953325594&partnerID=40&md5=826787a9d0a09a0072cd4ea7a121e37f> >.
- 38 MARSELLI, B. et al. Electrogenation of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 150, n. 3, p. D79-D83, 2003. Disponível em: <
<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037350822&partnerID=40&md5=a247118d0c1c81ef1bbe9765820a3c57> >.
- 39 COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. Springer, 2010. ISBN 0387683186.
- 40 DA SILVA, L. M. **Relatório de Pós Doutorado**. 2005. Ciência exatas e da terra - Química, Unicamp

- 41 SILVA, L. M. D.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 310-317, 2006. ISSN 0100-4042.
- 42 LING, Y.; XU, H.; CHEN, X. Continuous multi-cell electrochemical reactor for pollutant oxidation. **Chemical Engineering Science**, v. 122, n. 0, p. 630-636, 2015. ISSN 0009-2509. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250914005995> >.
- 43 RAJKUMAR, D.; PALANIVELU, K. Electrochemical treatment of industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 123-129, 2004. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389404003619> >.
- 44 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851751> >.
- 45 SCIALDONE, O. Electrochemical oxidation of organic pollutants in water at metal oxide electrodes: A simple theoretical model including direct and indirect oxidation processes at the anodic surface. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6140-6147, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609007531> >.
- 46 TRASATTI, S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA®. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 15-16, p. 2377-2385, 2000. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003388> >.
- 47 GRUBB, W. T. Catalysis, Electrocatalysis, and Hydrocarbon Fuel Cells. **Nature**, v. 198, n. 4883, p. 883-884, 1963. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/198883b0> >.
- 48 PARSONS, R. The kinetics of electrode reactions and the electrode material. **Surface Science**, v. 2, n. 0, p. 418-435, 1964. ISSN 0039-6028. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039602864900834> >.
- 49 ARDIZZONE, S.; TRASATTI, S. Interfacial properties of oxides with technological impact in electrochemistry. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 64, n. 0, p. 173-251, 1996. ISSN 0001-8686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001868695002863> >.
- 50 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025888492&partnerID=40&md5=272df79702694b9243af8b8bbf51d143> >.

- 51 CALDWELL, D.; HAZELRIGG, M.; COULTER, M. Modern Chlor-Alkali Technology. **Modern Chlor-Alkali Technology**, 1980.
- 52 TVARUSKO, A. 34th ISE Meeting, Erlangen, 19–23 September 1983. **Extended Abstract III-7**,
- 53 GOODENOUGH, J. B. Electrodes of conductive metallic oxides : Part A. S. Trasatti (Editor). Studies in Physical and Theoretical Chemistry. Vol. 11. Elsevier, Amsterdam. 1980. xvi + 366pp., \$72.25. Dfl.170.00. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 131, n. 0, p. 404-406, 1982. ISSN 0022-0728. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022072882870964> >.
- 54 TRASATTI, S. Electrocatalysis in the anodic evolution of oxygen and chlorine. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 11, p. 1503-1512, 1984. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468684850045> >.
- 55 TRASATTI, S. Surface-chemistry of oxides and electrocatalysis. **Croatica Chemica Acta**, v. 63, n. 3, p. 313-329, 1990. ISSN 0011-1643.
- 56 KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14-20, 1991. ISSN 0021-891X.
- 57 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0028482549&partnerID=40&md5=ce922149f7b78e25b7fa3c7b8ebec27f> >.
- 58 FENG, Y. J.; LI, X. Y. Electro-catalytic oxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution. **Water Research**, v. 37, n. 10, p. 2399-2407, 2003. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0037405957&partnerID=40&md5=8d7565dd140240b57cd6af3537cb285f> >.
- 59 LI, X. Y. et al. Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes. **Water Research**, v. 39, n. 10, p. 1972-1981, 2005. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-20344396124&partnerID=40&md5=6f8203b506341d83e3e51ab807dcbdf> >.
- 60 GANDINI, D. et al. Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 12, p. 1345-1350, 2000/12/01 2000. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1026526729357> >.

- LIU, J. et al. Effect of different ethanol/water solvent ratios on the morphology of SnO₂ nanocrystals and their electrochemical properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, n. 3, p. 742-746, 2013. ISSN 1369-8001. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800112003113> >.
- FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A.; SAMBRANO, J. R. Determinação de diagramas de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo. **Cerâmica**, v. 55, p. 88-93, 2009. ISSN 0366-6913. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132009000100012&nrm=iso >.
- KUCHEYEV, S. O. et al. Surface electronic states in three-dimensional class "<http://www.w3.org/1998/Math/MathML>". **Physical Review B**, v. 72, n. 3, p. 035404, 2005. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.035404> >.
- DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, n. 0, p. 112-255, 2014. ISSN 0079-6425. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642514000565> >.
- BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005. ISSN 0079-6816. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007968160500050X> >.
- GONÇALVES, I. C. **DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2012. 132 (Dissertação de Mestrado). Química, UFVJM
- DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, n. 5-8, p. 53-229, 2003. ISSN 0167-5729. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572902001000> >.
- MEINHOLD, G. Rutile and its applications in earth sciences. **Earth-Science Reviews**, v. 102, n. 1-2, p. 1-28, 2010. ISSN 0012-8252. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012825210000656> >.
- ARLINGHAUS, F. J. Energy bands in stannic oxide (SnO₂). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 35, n. 8, p. 931-935, 1974. Disponível em: <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0000876908&partnerID=40&md5=360c1c8d5d822516841b72ea1a1a266a> >.
- ZAINULLINA, V. M.; ZHUKOV, V. P.; KOROTIN, M. A. Influence of oxygen nonstoichiometry and doping with 2p-, 3p-, 6p- and 3d-elements on electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of rutile and anatase: Ab initio approaches. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 22, n. 0, p. 58-83, 2015. ISSN 1389-5567.

- Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138955671400046X> >.
- 71 DA SILVA, L. M. **Propriedades eletrocatalíticas e superficiais dos eletrodos revestidos de óxidos de rutênio+ cobalto**. 2000.
- 72 CUI, Y.-H. et al. Comparison of various organic compounds destruction on rare earths doped Ti/Sb-SnO₂ electrodes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 239–240, n. 0, p. 225-232, 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412008837> >.
- 73 MACIEL JR, J.; SCALVI, L. EFEITOS DA TEMPERATURA DE DEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES FINOS DE SnO₂ OBTIDOS VIA SOL-GEL. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 25, n. 4, p. 197-201, 2008. ISSN 1983-4047.
- 74 KONG, J. T. et al. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1380-1386, 2007. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-36148988815&partnerID=40&md5=856be7ae167311f8b42999410d46d8ec> >.
- 75 RANDHAWA, H. S.; MATTHEWS, M. D.; BUNSHAH, R. F. SnO₂ films prepared by activated reactive evaporation. **Thin Solid Films**, v. 83, n. 2, p. 267-271, 1981. Disponível em: < <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0019619426&partnerID=40&md5=c057851d45c76e66a0ce67518e172e01> >.
- 76 WANG, Q. et al. TiO₂-NTs/SnO₂-Sb anode for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants: Effect of TiO₂-NTs architecture. **Separation and Purification Technology**, v. 102, n. 0, p. 180-186, 2013. ISSN 1383-5866. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612005394> >.
- 77 COMNINELLIS, C.; PULGARIN, C. Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 23, n. 2, p. 108-112, 1993. ISSN 0021-891X.
- 78 STUCKI, S. et al. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes Part II: Anode performance and applications. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 2, p. 99-104, 1991. ISSN 0021-891X.
- 79 GONÇALVES, I. C. et al. Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: Possibilities for the combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 121, n. 0, p. 1-14, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613025723> >.

- 80 MONTILLA, F. et al. Preparation and Characterization of Antimony-Doped Tin Dioxide Electrodes. Part 1. Electrochemical Characterization. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 16, p. 5036-5043, 2004/04/01 2004. ISSN 1520-6106. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/jp037480b> >. Acesso em: 2014/12/02.
- 81 WALSH, F. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and applied chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001. ISSN 1365-3075.
- 82 DA SILVA, L. M. et al. Characterization of an electrochemical reactor for the ozone production in electrolyte-free water. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 4, p. 855-864, 2010. ISSN 0021-891X.
- 83 SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion® as electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13-14, p. 2013-2018, 1997. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346869785476X> >.
- 84 SUNDMACHER, K.; RIIKKO-STRUCKMANN, L.; GALVITA, V. Solid electrolyte membrane reactors: Status and trends. **Catalysis Today**, v. 104, n. 2, p. 185-199, 2005. ISSN 0920-5861.
- 85 AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, p. 813-817, 2004. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422004000500022&nrm=iso >.
- 86 RAMKUMAR, J. 13 - Nafion Perfluorosulphonate Membrane: Unique Properties and Various Applications. In: TYAGI, S. B. K. (Ed.). **Functional Materials**. London: Elsevier, 2012. p.549-577. ISBN 978-0-12-385142-0.
- 87 GIERKE, T. D.; MUNN, G. E.; WILSON, F. C. The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 19, n. 11, p. 1687-1704, 1981. ISSN 1542-9385. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/pol.1981.180191103> >.
- 88 MAURITZ, K. A.; MOORE, R. B. State of Understanding of Nafion. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 10, p. 4535-4586, 2004/10/01 2004. ISSN 0009-2665. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/cr0207123> >. Acesso em: 2014/11/25.
- 89 KREUER, K. D. On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 185, n. 1, p. 29-39, 2001. ISSN 0376-7388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738800006323> >.

- ⁹⁰ HSU, W. Y.; GIERKE, T. D. Elastic theory for ionic clustering in perfluorinated ionomers. **Macromolecules**, v. 15, n. 1, p. 101-105, 1982/01/01 1982. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/ma00229a020> >. Acesso em: 2014/11/26.
- ⁹¹ PERLES, C. E. Propriedades físico-químicas relacionadas ao desenvolvimento de membranas de Nafion® para aplicações em células a combustível do tipo PEMFC. **Polímeros**, v. 18, p. 281-288, 2008. ISSN 0104-1428. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282008000400005&nrm=iso >.

Capítulo II

Objetivos Gerais e Específicos

Capítulo II: Objetivos

Objetivo Geral:

Caracterizar um anodo permeável a fluido (APF) constituído de óxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO_2), suportado em tela de aço ASTM/316 e investigar sua aplicação em reator eletroquímico do tipo filtro-prensa na configuração “zero-gap” para a combustão eletroquímica de poluentes orgânicos emergentes (fármacos), na ausência de eletrólitos líquidos.

Objetivos específicos:

Caracterização “in situ” e “ex situ” do filme fino de Sb-SnO_2 suportado em micro tela de aço ASTM 316.

Caracterização eletroquímica do eletrodo Sb-SnO_2 na forma de tela em célula filtro prensa do tipo eletrólito polimérico sólido (EPS).

Estudo da atividade eletroquímica do eletrodo Sb-SnO_2 para a combustão/degradação dos fármacos paracetamol e diclofenaco sódico.

Capítulo III

Caracterização e estudos eletroquímicos do eletrodo Sb-SnO₂ em célula tipo EPS

Capítulo III: Caracterização e estudos eletroquímicos do eletrodo Sb-SnO₂ em célula tipo EPS

RESUMO

Um anodo permeável a fluido constituído por filme fino de dióxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO₂) foi preparado por decomposição térmica sobre suporte de tela de aço ASTM 316 e utilizado em reator eletroquímico do tipo filtro-prensa. O filme e o pó do óxido foram investigados pelas técnicas de energia dispersiva de raios-X (EDX), difratometria de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O estudo do EDX indicou uma razão efetiva Sb/Sn maior que a nominal devido a volatilização do Sn. O DRX revelou que o SnO₂ está presente na estrutura rutila, não sendo verificado a presença de picos relacionados ao óxido de antimônio devido sua baixa concentração. O estudo de MEV revelou a formação de filme compacto e não poroso, com presença de cristalitos superficiais. Para a caracterização eletroquímica do anodo Sb-SnO₂ foi realizado estudo de voltametria cíclica, sendo obtido a partir da curva voltamétrica uma baixa densidade superficial de carga, ou seja, o eletrodo é de morfologia compacta. A curva de polarização revelou que o sobrepotencial para a reação de desprendimento de oxigênio (RDO) é de aproximadamente 1,75 V/ECS. O estudo cinético conduzido para a RDO mediante análise da curva de Tafel com correção para a queda ôhmica demonstrou a ocorrência de dois segmentos lineares distribuídos nos domínios dos baixos e altos sobrepotenciais.

Palavras chaves: anodo, Sb-SnO₂, EPF, EPS, análise de Tafel.

Chapter III: Characterization and electrochemical studies of Sb-SnO₂ electrode in EPS-Cell

ABSTRACT

A fluid-permeable thin film anode composed by tin dioxide doped with antimony (Sb-SnO₂) was prepared by thermal decomposition onto a ASTM 316 stainless steel screen support, and applied in a filter-press electrochemical reactor. The film and the oxide powder were investigated by the energy dispersive x-ray (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The EDX study revealed an effective Sb/Sn ratio higher than the nominal one due to the volatilization of Sn. The XRD revealed that SnO₂ is present as a rutila structure, not being verified the occurrence of peaks related to the antimony oxide due its low concentration. SEM analysis showed the formation of compact and non-porous film, with the presence of surface crystallites. For the electrochemical characterization of the Sb-SnO₂, it was carried out a cyclic voltammetry study, being obtained from the voltammetric curve a low surface charge density, i.e., the electrode has a compact morphology. The polarization curve showed that the overpotential for the oxygen evolution reaction (OER) is about 1.75 V/SCE. The kinetic study for the OER carried out by means of analysis of the Tafel curve, corrected for the ohmic drop, revealed the occurrence of two linear segments distributed in the low and high overpotentials.

Keywords: anode, Sb-SnO₂, FPE, SPE, Tafel analysis.

1. Introdução

Os Anodos Dimensionalmente Estáveis (ADEs), constituem uma classe de eletrodos extremamente importantes para a indústria eletroquímica. O conhecimento da composição química e das propriedades elétricas destes anodos é de grande interesse científico e tecnológico^{1; 2}.

A oxidação eletroquímica é um processo oxidativo avançado eletroquímico, entre outros, que se destina a mineralizar compostos orgânicos. Neste processo, uma corrente direta é aplicada numa célula eletroquímica, em seguida, a conversão ou combustão eletroquímica ocorre e oxidantes livres são gerados³. Os oxidantes (radicais livres) são responsáveis pela degradação de poluentes orgânicos.

Uma célula de fluxo eletroquímico depende fortemente da aplicação pretendida, mas importantes fatores gerais no desempenho do reator incluem a distribuição uniforme da densidade de corrente, uma distribuição uniforme de potencial elétrico, altas taxas de transporte de massa, capacidade para lidar com produtos sólido, líquido ou gasosos, entre outros⁷. O reator eletroquímico utilizado nos POAEs consiste de eletrodos simétricos, permeáveis a fluido pressionados contra um EPS, na condição de “zero-gap”. Assim sendo obtido um reator filtro-prensa capaz de permitir a realização da eletrólise da água e, ou combustão de poluentes dissolvidos na ausência de eletrólitos líquidos⁸.

O anodo prensado contra o EPS dá origem a formação de sítios ativos na tríplice fronteira (anodo/EPS/H₂O) onde ocorre a formação dos radicais OH• ($E = 2,80V$) possibilitando a ocorrência da combustão eletroquímica entre o material orgânico dissolvido e o radical hidroxila. O anodo e o catodo precisam ser permeáveis a fluido, para que haja o suprimento adequado de água nos sítios ativos, bem como a remoção dos produtos da eletrólise^{2; 9; 10}.

O SnO₂ tem sido estudado extensivamente devido aos baixos custos de material e fabricação. Este óxido pertence a uma classe de materiais que combina uma elevada condutividade elétrica com transparência ótica¹². Considerado como um eletrodo não ativo desde que esteja no maior estado de oxidação. O Sb foi considerado mais eficaz no aumento da atividade eletrocatalítica, e na diminuição da resistividade do anodo¹³ e é utilizado como dopante. Portanto Sb-SnO₂ tem alto potencial de RDO e gera radicais hidroxila conseguindo assim combustão de substratos através de uma oxidação indireta (mediada).

Na confecção do eletrodo de Sb-SnO₂, o material de suporte utilizado na grande maioria são placas de titânio^{13; 14; 15; 16}, há pouca variação no material de suporte, contudo os métodos de preparação do filme de Sb-SnO₂ são muito variados como: (i)

técnica sol-gel^{15; 17} (ii) método de hidrólise padrão de pulverização¹⁶(iii) eletrodeposição-pirólise^{18; 19; 20}(iv) decomposição térmica^{13; 21; 22}(v) pirólise de pulverização ultra sônica²³.

O presente capítulo trata da síntese e caracterização “ex situ” (composicional, cristalográfica e morfológica), e dos estudos eletroquímicos de materiais constituídos de filmes finos de SnO₂ dopado com Sb, sintetizados pelo método de decomposição térmica sob substrato de micro tela de aço ASTM 316. O preparo do eletrodo utilizado nesta dissertação foi efetuado como relatado abaixo.

1.1 Materiais e Métodos

1.1.2 Síntese do Filme

O filme de SnO₂ suportado em micro tela de aço ASTM 316 ($\varepsilon = 77,6 \mu\text{m}$ e área entre fios de $1,6 \times 10^4 \mu\text{m}^2$) foi preparado pelo método de decomposição térmica. Soluções precursoras de etanol P.A. (DINAMICA[®]) contendo SnCl₄•H₂O (VETEC[®]) e SbCl₃ (VETEC[®]) na proporção Sn: Sb (98,5: 1,5 m / m) foram utilizadas na síntese do filme. Após a limpeza da micro tela de aço ASTM 316 com isopropanol P.A. (ISO FAR[®]), a mesma foi imersa nas soluções precursoras e submetida a uma pré-calcinação a 500°C por 5 min e, em seguida, calcinadas a 500°C por 60 min, o eletrodo só foi retirado da mufla após estar resfriado (resfriamento lento). A área geométrica dos filmes obtidos foi de 4,0 cm².

A Figura 1 apresenta síntese do filme de Sb-SnO₂.

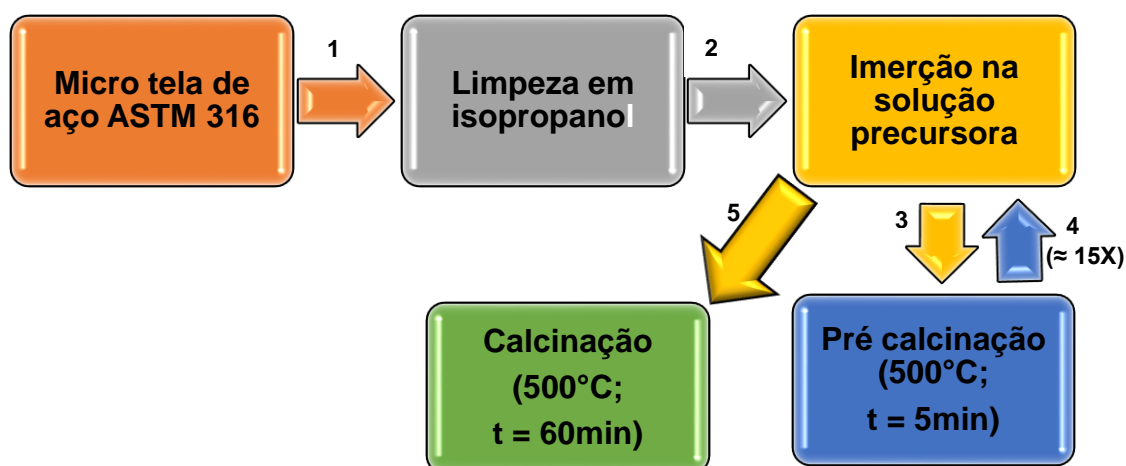


Figura 1: Descrição esquemática da metodologia adotada na confecção do filme de SnO₂ dopado com Sb, sobre micro tela de aço.

1.1.3 Caracterização do Filme

As investigações composicional e morfológica do filme de Sb-SnO₂ termossintetizado sobre micro tela de aço ASTM 316 foi realizada através das técnicas energia dispersiva de Raio-x (EDX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde o Microscópio Eletrônico de Varredura da HITACHI modelo TM-3000 com analisador EDX da OXFORD modelo SWIFT ED 3000 foi utilizado.

O estudo de caracterização estrutural do filme foi realizado por meio da técnica de difração de Raio-x (DRX) do pó e do filme sobre tela de aço, utilizando-se um difratômetro de Raio-x da SHIMADZU, modelo XRD-6000 empregando radiação CuK α com comprimento de onda (λ) de 1,54056 Å (40 kV e 30 mA) e velocidade de varredura de 2° min⁻¹, no intervalo 2 θ de 10 a 80°. O banco de dados do “Joint Committee of Diffraction Standards” – JCPDS foi utilizado para a análise dos difratogramas.

2.0 Resultados e Discussões

2.1 Análise da Composição do Filme

A investigação da composição do eletrodo Sb-SnO₂ foi realizada por meio da técnica de EDX e o resultado obtido é apresentado na Figura 2. Foram considerados apenas os sinais relacionados ao estanho e antimônio. Em virtude da pequena espessura do filme formado (~ 3 μ m) os sinais do Fe, Ni e Cr referentes ao suporte de aço, tiveram de ser excluídos da análise quantitativa pelo método ZAF.

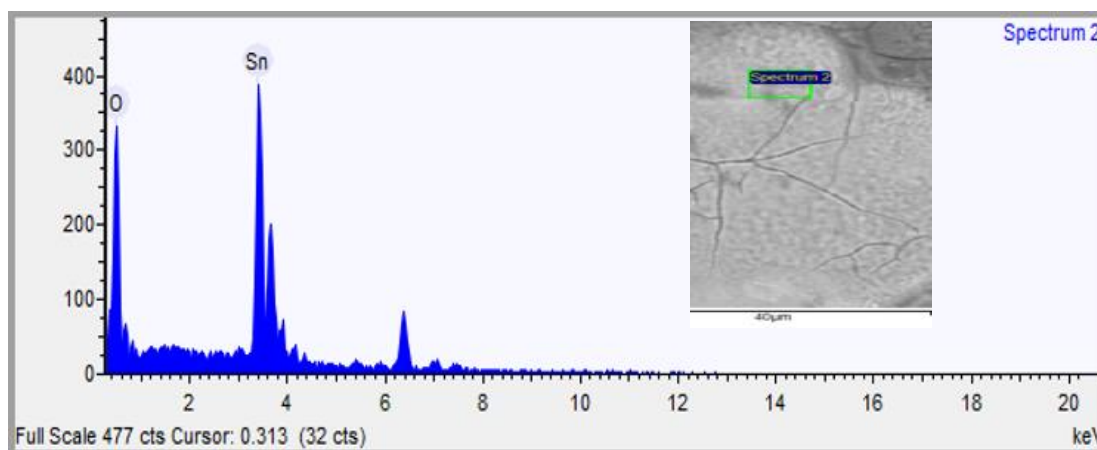


Figura 2: Resultados obtidos pela técnica de EDX para análise do percentual dos óxidos na composição do filme.

Tabela 1: Resultados do percentual dos componentes na composição do filme do óxido, obtidos pela técnica de EDX

Elemento	% peso	% atômica	% Componente
Estanho (Sb)	74,327	31,702	94,366
Antimônio (Sn)	4,707	1,957	5,634

Analisando a Tabela 1 com os dados obtidos pelo EDX, há uma nítida diferença entre as quantidades nominais dos óxidos estanho/antimônio definidos para a solução e a quantidade no filme formado, a relação percentual dos sais na solução é 98,5 : 1,5% m/m para os sais cloreto de estanho e cloreto de antimônio respectivamente. No filme a análise revela uma porcentagem de 5,63% de antimônio e 94,37% de estanho. A concentração de Sb nos filmes é maior do que a concentração nominal na solução, este resultado pode ser atribuído principalmente aos diferentes processos elementares, que resultam na formação dos óxidos durante o aquecimento. De acordo com Comninellis; Vercesi (1991)²⁴ o aumento relativo do Sb frente ao Sn está relacionado com a elevada volatilidade do precursor $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Outro fator é a pequena separação entre as linhas de energia do estanho e antimônio ($L_{\alpha 1} = 3.4 \text{ keV}$ para o Sn e 3.6 keV para o Sb), contudo, tal influência é minoritária²⁵.

2.2 Investigação Estrutural do Filme

A estrutura do filme de Sb-SnO_2 foi investigada mediante análise dos difratogramas obtidos a partir do pó dos óxidos e do revestimento dos óxidos sobre a tela de aço. O difratograma de Raio-x obtido a partir da tela apresentaram baixa resolução, a explicação pode ser devido a formação de uma camada de óxido muito fina. Desta forma, a estrutura do filme de Sb-SnO_2 foi investigada mediante análise do difratograma obtido a partir do pó dos óxidos, Figura 3. Foram preparadas aproximadamente 150 mg de amostras do pó com a mistura dos óxidos, os quais foram também submetidos a análise por EDX. A figura 3 mostra os difratogramas de Raio-x obtidos para a tela de aço sem revestimento e para o pó com a mistura dos óxidos.

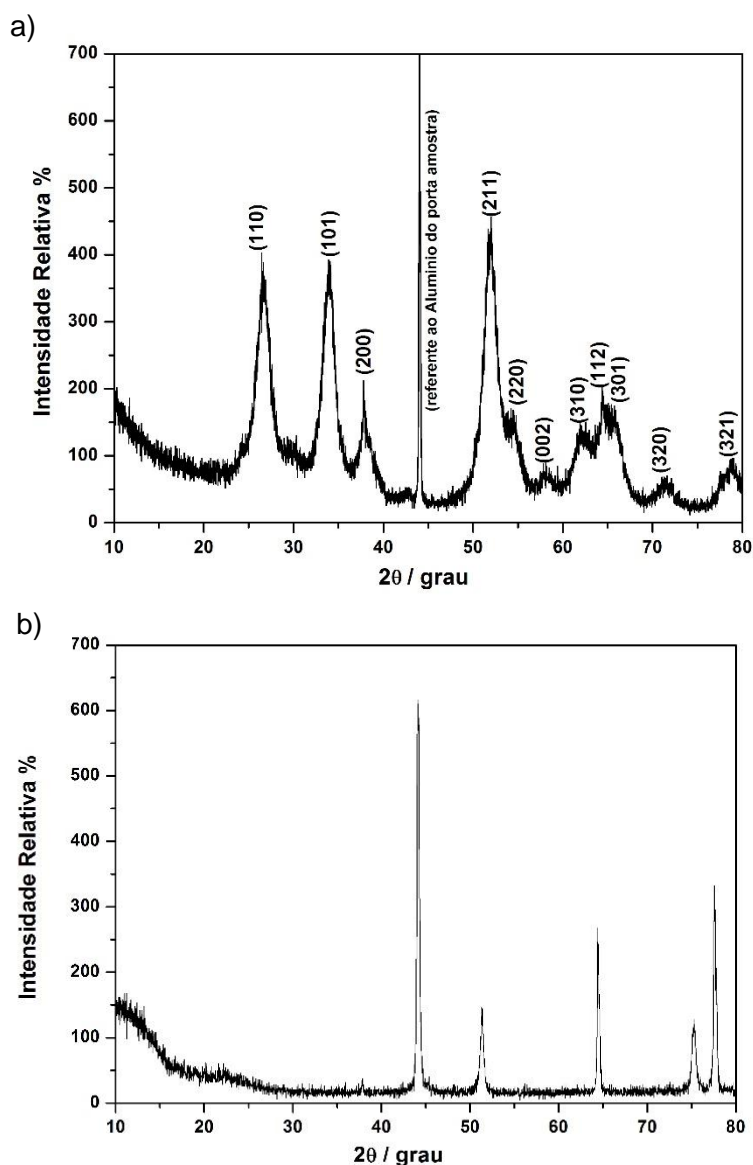


Figura 3: Difratomogramas obtidos (a) a partir do pó referente ao filme de Sb-SnO₂ e (b) da tela de aço 316/ASTM.

O SnO₂ (óxido de estanho) como mineral é chamado de cassiterita, possui a estrutura rutila como outros óxidos metálicos, esta estrutura é um dos tipos estruturais mais simples e mais comumente adotado por dióxidos de metais. Os difratogramas do pó apresentado na Figura 3 revela que o óxido sintetizado apresenta cristalinidade. A análise do difratograma revela a presença apenas da fase SnO₂ que foi confirmada com ajuda do banco de dados JCPDS (PDF# 41- 1445, estrutura tetragonal com $a = b = 5,436 \text{ \AA}$ e $c = 3,1871 \text{ \AA}$), onde a presença dos picos característicos localizados em $2\theta = 26,6; 33,9; 37,9; 51,8$ e $54,8$ correspondem aos planos de rede (110), (101), (200), (211) e (220) respectivamente, comprovam a formação do dióxido de estanho com estrutura

do tipo rutila. No caso do SnO_2 a estrutura rutila é a forma mais estável do óxido metálico²⁶. Esta estrutura tem uma célula unitária tetragonal com uma simetria espaço-grupo $P4_2/mnm$. Na maior parte os átomos de estanho presentes em sítios octaédricos coordenados por 6 átomos de oxigênio, os átomos de oxigênio por sua vez estão presentes em sítios trigonais (são tri coordenados).¹²

Para superfícies com átomos de estanho em seu interior com estado de oxidação Sn^{+4} , a superfície (110) apresenta mais baixa energia seguida pelas superfícies (100), (101), e (001). A superfície (110) constitui a maioria da área de superfície, seguido de (101) e a pequena face (100). Faces (001) não são frequentemente observadas¹². A Figura 4 mostra representação e fotografia de um cristal de SnO_2 com as principais faces.

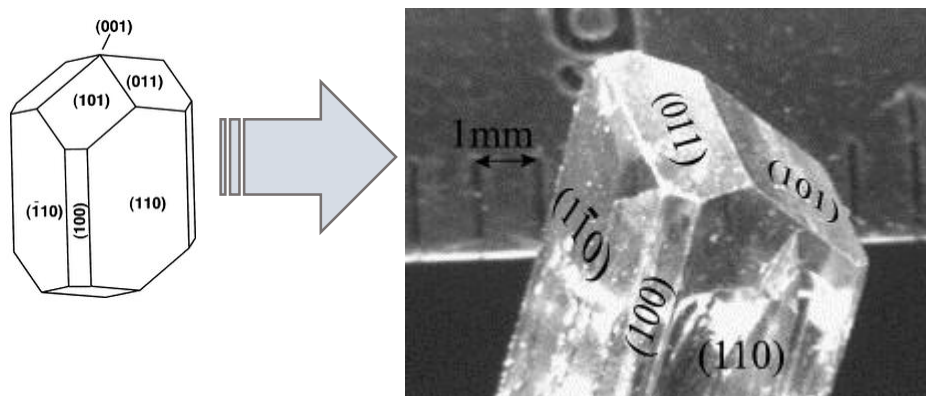


Figura 4: Representação e fotografia de um cristal único de SnO_2 , apresentando suas principais faces. Crescido por uma técnica de transporte de fase vapor, ^{27; 10; 12}.

A presença de picos (110), (101) e (211) comprova a formação do SnO_2 com estrutura do tipo rutila¹³. Dois parâmetros descrevem a estrutura rutila, nomeadamente a razão axial c/a e a posição ânion parâmetro x . Esta estrutura tem compartilhamento de ponto octaédricamente coordenados com íons metálicos que formam faces (celas) ao longo da direção (001). As celas são reticuladas por cantos comuns, de modo que cada cela está ligada a outras quatro celas vizinhas. O octaedro MO_6 não possui a mesma distância entre ligantes M-O, portanto é tetragonalmente distorcido, tanto na geometria apical comprimida, quanto na geometria apical alongada. Característica da estrutura rutila, os contatos O-O dentro do octaedro também não são iguais, dessa forma a base do octaedro não é quadrada, a aresta compartilhada é mais curta do que a aresta paralela ao eixo c ²⁶.

No difratograma deste trabalho não foram observados nenhuma difração correspondendo ao dopante Sb, a explicação para a falta de picos que confirmem a presença do dopante pode ser devido ao baixo nível de dopagem (~5%) ou a incorporação dos íons da dopagem à estrutura do SnO₂.²⁸ Estes mesmos planos preferenciais que definem a estrutura rutila para o SnO₂ e a não observação de picos referentes ao dopante Sb, foram relatados por outros autores^{13; 29; 30; 31; 32; 33; 34}.

Os principais picos das fases de Sb₂O₃ e Sb₂O₄ geralmente estão presentes na faixa de 28 - 32° (2θ). Não é possível observar qualquer pico no difratograma deste trabalho (Figura 3) e de trabalhos relatados na literatura como Rodrigues; Olivi (2003)²⁵ utilizando elevadas concentrações de Sb, não observaram picos de DRX relacionados com as espécies do óxido de Sb. Como não foram observados os picos relacionados ao óxido de antimônio, a formação de uma liga (solução sólida) poderia explicar este fato. Com relação as regras de Hume-Rothery, os fatores que favorecem a solubilidade de um elemento em outro,³⁵ são elas: (i) diâmetros dos elementos não devem diferir mais do que 15% (para não causar distorções na rede cristalina do óxido); (ii). Elementos com mesma estrutura cristalina; (iii) as eletronegatividades não devem ser demasiadamente diferentes e (iv) Elementos com mesma valência.

Teoricamente, uma mistura de óxido pode ou não formar uma solução sólida, esta definição é altamente dependente da diferença de raio iônico dos elementos. Os raios iônicos de Sb⁵⁺ e Sn⁴⁺ são 0,060 e 0,069nm, respectivamente. A diferença máxima é de 13%, menor do que o limite de Hume-Rothery. Portanto pode se considerar que a substituição de Sn por Sb pode ter sido feita com sucesso³⁶. Koo e Ahn (2014)³⁷ relatam que a fase Sb-SnO₂ apresenta um ligeiro desvio para um maior ângulo comparado com a fase do SnO₂ puro, isto ocorre devido a presença do íon dopante (Sb) na estrutura do SnO₂, e é explicado pela equação de Bragg: $d = \frac{\lambda}{2\sin\theta}$, ou seja os picos de difração da amostra são deslocadas para um ângulo 2θ maior porque o raio iônico de Sb⁵⁺ (0,60Å) é menor em comparação com ao raio do Sn⁴⁺ (0,69 Å).

2.3 Análise morfológica do filme

Para a caracterização morfológica do eletrodo, foi utilizada a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e foram efetuadas imagens da superfície do eletrodo.

De acordo com a literatura eletrodos calcinados a 550 °C, apresenta superfície com baixa rugosidade, um pequeno número de fendas e algumas partículas dispersas sobre a superfície²⁵. As imagens de MEV da superfície do filme de Sb-SnO₂

apresentadas na Figura 5, mostram que o revestimento apresenta aspecto morfológico compacto, com poucas fissuras ou rachaduras, não-poroso e com cristais distribuídos sobre a superfície.

Devido aos vários processos de calcinação envolvidos na preparação do ADE, a volatilização do solvente e ao problema de contração a frio dos materiais, a superfície de eletrodos ADE inevitavelmente apresentam uma micromorfologia específica de "lama rachada" que tem sido descrita em muitos trabalhos^{38; 39}.

Segundo Rufino et al⁴⁰ a temperatura de calcinação influencia as propriedades superficiais e eletroquímicas de eletrodos do tipo ADEs. O processo adotado na etapa de resfriamento dos filmes como o choque térmico, baseado na remoção abrupta dos filmes do forno, aumenta a quantidade das rachaduras no revestimento e potencializa a obtenção do revestimento com aspecto de "lama rachada". O processo de resfriamento lento pode modificar de forma considerável estas propriedades, bem como o tempo de vida útil dos eletrodos. A concentração superficial das rachaduras / fissuras é reduzida quando o filme de óxidos é resfriado lentamente. O fato do processo de resfriamento lento originar filmes com morfologia superficial mais suave pode ser atribuído à troca de calor menos acentuada com o meio externo que, por sua vez, minimiza as tensões mecânicas estabelecidas na interface suporte/filme devido às diferenças nos coeficientes de expansão térmica destes materiais.

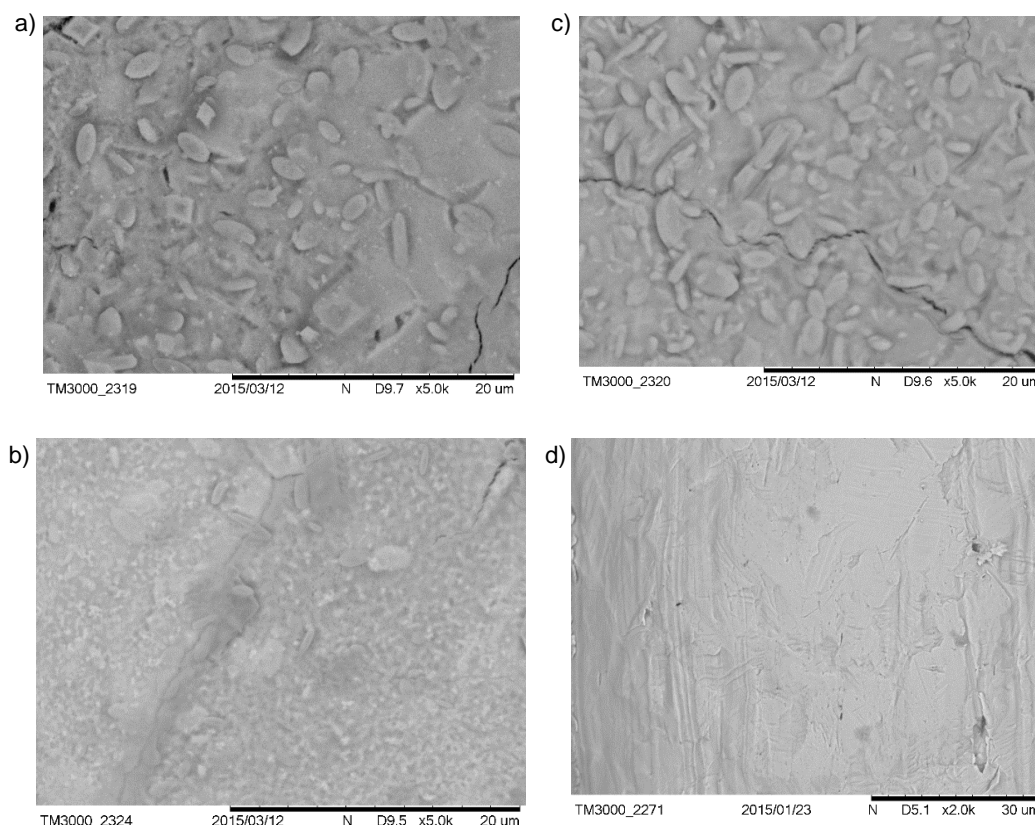


Figura 5. Imagens de MEV referentes a superfície do eletrodo Sb-SnO₂ (a), (b) e (c) e a tela de aço (d). Em destaque a morfologia do filme que apresenta algumas fissuras e cristais, assim como o aspecto do filme.

As imagens do MEV da superfície do filme Sb-SnO₂ apresentada na figura 5 mostram a presença de cristais distribuídos aleatoriamente, o aspecto morfológico do filme é compacto e não-poroso, sem grandes fissuras. Este aspecto é observado em toda extensão do filme que recobre toda a superfície do suporte de aço, evidenciando que as características morfológicas destes materiais são homogêneas, e possivelmente influenciando numa degradação homogênea.

Descrições sobre os aspectos morfológicos do revestimento de eletrodos de óxidos de estanho / antimônio foram relatados por alguns autores como Vicent, F. et al⁴¹ que descreve a superfície do eletrodo de Sb-SnO₂ como uma superfície ligeiramente rugosa, com partículas de SnO₂ pequenas e uniformemente distribuídas. Para Rodrigues e Olivi (2003)²⁵ as imagens do MEV da superfície do Sb-SnO₂ revelam o aspecto de barro rachado, contudo com menor número de fendas observadas para ADEs. Para os autores os eletrodos calcinados a temperaturas mais altas (por exemplo > 500 °C) a superfície apresenta baixa rugosidade, um pequeno número de fendas e algumas partículas dispersas sobre a superfície. Santos, I.D. et al⁴² utilizando eletrodos de Ti/Sb-SnO₂ preparados por diferentes temperaturas, demonstram que em 600°C a aparência do filme é de blocos quebrados, contudo tem-se uma distribuição mais

homogênea dos blocos e do óxido de Sb-SnO₂ por toda superfície. Fan, C.M. et al⁴³ relatam que quando a temperatura é de 450 °C há formação de uma estrutura morfológica complexa com uma mistura de rachaduras e aglomerados distribuídos uniformemente sobre a superfície. Estes pequenos aglomerados podem melhorar a área superficial específica do eletrodo, apresentando centro de adsorção mais ativo, favorecendo a reação catalítica. Contudo os autores ressaltam que sobre altas temperaturas (> 600 °C) as rachaduras na superfície ficam mais profundas e maiores, cavidades aparecem porque o filme de óxido torna-se bastante áspero.

O aspecto de barro rachado apresentado por grande parte dos relatos na literatura é resultado típico de revestimentos preparados termicamente^{13; 24; 34; 44}, este efeito pode ser explicado, pela possibilidade da existência de diferentes coeficientes de expansão térmica para os substratos utilizados, o efeito da expansão a quente e contração a frio¹⁸. Jayakumar, O.D. et al⁴⁵ apud Rockenberger et al. (2000) e Montilla et al (2004) afirma que em aquecimento abaixo de 500 °C, o Sb é incorporado na estrutura de SnO₂ apenas como Sb⁵⁺, acima desta temperatura a concentração relativa do Sb³⁺ aumenta na solução sólida. A resistividade elétrica destes materiais é um parâmetro importante, e é sensível às quantidades relativas do Sb⁺³ e Sb⁺⁵ presentes na amostra. O cátion trivalente Sb⁺³ aumenta o número de vacâncias de oxigênio gerando buracos na rede do cristal, enquanto que o Sb⁵⁺ quando incorporados cria vagas de cátions e elétrons livres na rede.

3.0 ESTUDOS ELETROQUÍMICOS

3.1 Materiais e Métodos

3.1.1 Confeção do Conjunto Eletrodo-Membrana (MEA)

Semelhantemente ao utilizado por Costa e Da Silva (2012), o conjunto eletrodo-membrana (MEA) confeccionado consistiu de coletores de corrente (catódico e anódico) de aço ASTM 316 perfurados, o catodo constituído de micro tela de aço ASTM 316 e o anodo constituído de filme fino de óxidos de Sb-SnO₂.

A metodologia utilizada na confecção dos anodos 316/Sb-SnO₂ está descrita no tópico 1.1.2 síntese do filme. O EPS utilizado foi o Nafion[®] 117 da DuPont que foi submetido a um pré-tratamento por imersão em solução de ácido nítrico 50%(v/v) (DINAMICA, Brasil) por 30 min, em seguida fervido em água destilada por 2 h a fim de fornecer a hidratação adequada da membrana.

Os elementos constituintes do MEA foram adequadamente prensados ($0,5 \text{ kgf cm}^{-2}$) empregando-se um conjunto de parafusos munidos de molas helicoidais sustentadas nos coletores de corrente, ver Figura 6.

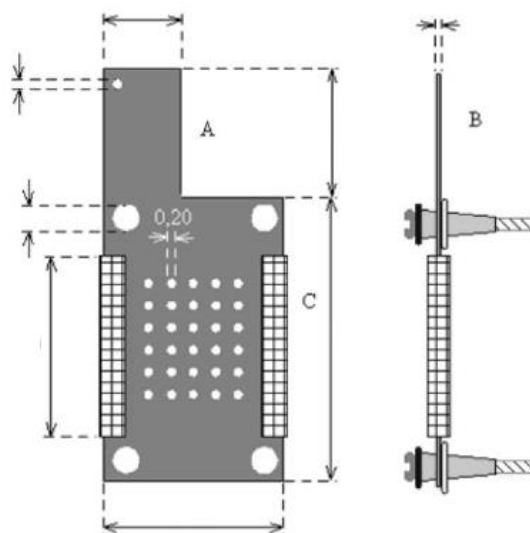


Figura 6: Vista (A) frontal e (B) lateral do MEA. Dimensões em cm^{48} .

Nos estudos eletroquímicos o sistema $316/\text{Sb-SnO}_2/\text{EPS}/\text{H}_2\text{O}$ foi inserido em uma célula com capacidade de 100 mL de solução. Uma tira do EPS foi imersa em $0,1 \text{ M}$ de H_2SO_4 num compartimento externo efetuando assim o contato iônico entre o EPS e o eletrodo de referência ECS (Eletrodo de Calomelado Saturado $\text{KCl } 3,0\text{M}$) sem contato com a célula que continha água destilada e assim não influenciando a condutividade desta que foi submetida a eletrólise, ver Figura 7.

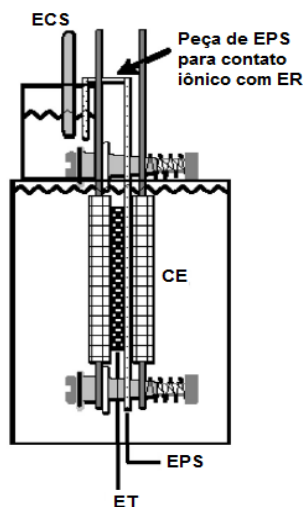


Figura 7: Configuração da célula empregada nos estudos eletroquímicos. Onde ER é eletrodo de referência; CE é contra eletrodo; ET é eletrodo de trabalho e EPS é eletrólito polimérico sólido⁴⁸.

3.1.2 Caracterização do Anodo Permeável a Fluido (APF)

Os estudos da voltametria cíclica e curva de polarização foram realizados com a MEA imersa em água destilada submetida à agitação magnética moderada. Um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB (Eco Chemie, The Netherland) modelo 128N foi utilizado. Os estudos do comportamento eletroquímico da interface anodo/Nafion[®] 117 / H₂O foram realizados através da técnica de voltametria cíclica, à temperatura ambiente, a velocidade de varredura do potencial de 50 mV s⁻¹, no intervalo de -1,0 a 2,0 V vs. ECS. Os voltamogramas foram registrados quando a resposta estacionária foi obtida (ausência do fenômeno de histerese). Na obtenção da curva de polarização, o anodo a base de Sb-SnO₂ foi submetido a uma pré-polarização potenciostática de 1.3 V por 40 min. Em seguida, curvas de polarização (E vs. j_{ap}) no domínio da RDO foram registradas sob condições quase-estacionárias a uma velocidade de 1 mV s⁻¹.

3.2 Resultados e Discussões

3.2.1 Comportamento Eletroquímico da Interface de Sb-SnO₂ / Nafion[®] 117/H₂O

A voltametria é uma técnica eletroquímica utilizada para estudar os processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismo de transferência de elétrons em eletrodos quimicamente modificados^{49; 50}. O perfil das curvas voltamétricas fornece o espectro eletroquímico que pode ser utilizado para caracterizar um dado par redox no estado sólido em um dado meio eletrolítico (parâmetros como potencial de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}), corrente do pico catódico e anódico, cargas anódicas e catódicas), dessa forma a caracterização “in situ” pode ser executada⁵¹.

O perfil do voltamograma obtido é apresentado na Figura 8.

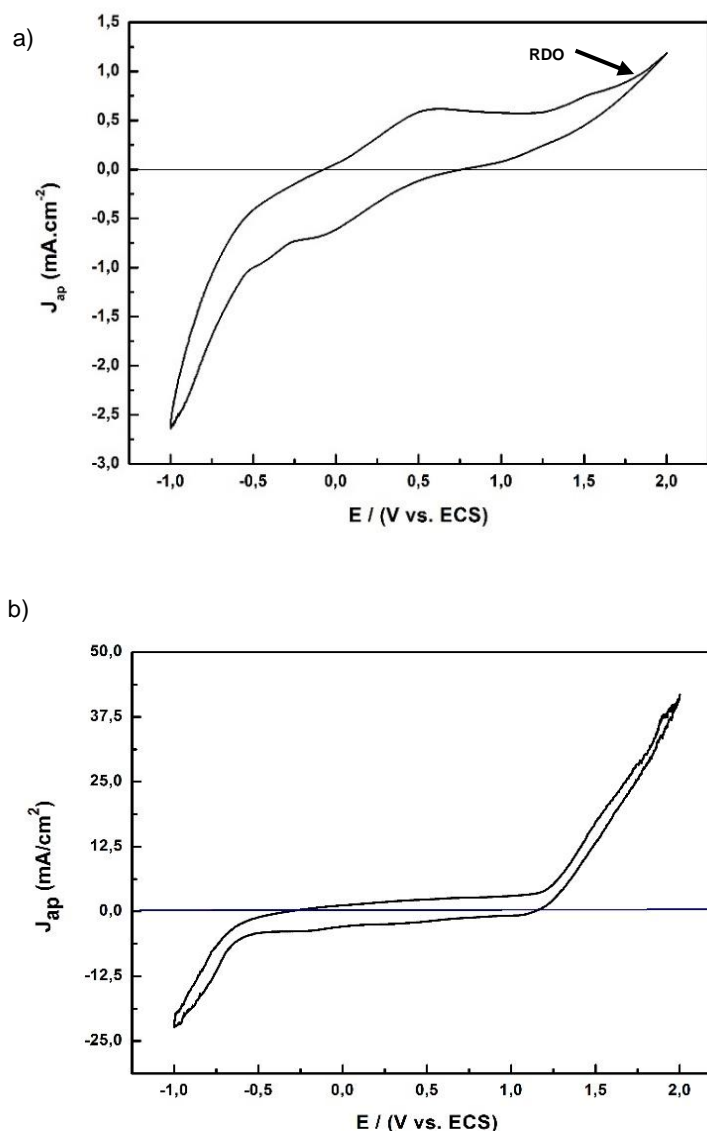


Figura 8: Curvas voltamétricas obtidas para (a) o eletrodo de Sb-SnO₂ e para (b) a tela de aço ASTM 316. H₂SO₄ 0,1M utilizado apenas para contato entre o EPS e o ECS; $T = 298$ K e $v = 50$ mV s⁻¹.

Verifica-se que o perfil do voltamograma obtido difere da maioria dos reportados na literatura^{18;52} para voltamogramas realizados com solução de H₂SO₄ e voltamogramas realizados em solução salina de Na₂SO₄^{13;22;33} entre outros.

A atividade observada sugere que a dopagem em pequeno percentual, pode reduzir a resistividade do SnO₂, aumentando os portadores de carga extras e a mobilidade destes portadores.³¹

A figura 8 mostra o voltamograma realizado com o eletrodo de Sb-SnO₂ imerso em água livre de eletrólito (célula EPS), num compartimento externo a solução de H₂SO₄

0,1 M foi utilizada para contato iônico apenas entre o Nafion® e o ECS, o intervalo de potenciais foi compreendido entre -1,0 a 2,0V vs. ECS.

As principais causas das diferenças apresentadas no perfil voltamétrico comparados a literatura, podem ser atribuídas ao fato do estudo eletroquímico ter sido conduzido em célula do tipo MEA na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólitos líquidos (ver Figura 7), de modo que as regiões eletroquimicamente ativas do anodo são caracterizadas por uma geometria tridimensional (anodo/EPS/H₂O)¹⁰. A condição de resfriamento lento ao qual o eletrodo foi submetido, evitou o choque térmico, deste modo, pode ser outra explicação para as diferenças relatadas.

O perfil voltamétrico apresentado, não apresenta simetria e é caracterizado por par de picos redox localizados em ~0,60 V e ~ -0,15 V vs. ECS. O potencial de início da RDO ocorre em ~1,75 V vs. ECS e corresponde a um $\eta_{RDO} \approx 0,75$ V.

Altas correntes catódicas abaixo de 0,2 V pode ser devido a redução do SnO₂ e/ou a RDH⁵³.

Neste estudo não foram encontradas dificuldades na obtenção do voltamograma, em média após 10 ciclos o perfil estacionário foi obtido, relatos na literatura como Chen, X. et al⁵⁴ descrevem dificuldades em obter voltamogramas consistentes (obtidos somente após 200 ciclos).

Correa-Lozano et al⁴⁴ e Zanta et al⁵⁵ obtiveram para eletrodos de Ti/Sb-SnO₂ confeccionados pelo método spray-pirólise baixas cargas voltamétricas e atribuíram este fato a baixa porosidade/ rugosidade do revestimento, que por sua vez está relacionado a forma de preparo. Em nossos estudos o eletrodo Sb-SnO₂ (em tela de aço ASTM 316), apresentou revestimento compacto com baixa porosidade e nos estudos eletroquímicos baixas cargas voltamétricas. A baixa porosidade / rugosidade obtida para o eletrodo estudado pode ser explicada pelo resfriamento lento após a etapa de calcinação final⁴⁰. A baixa densidade de carga voltamétrica⁵⁶ pode ser atribuída ao fato de que eletrodos em célula EPS apresentam uma área eletroquimicamente ativa menor do que quando são inseridos em células convencionais munidas de eletrólitos líquidos¹⁰. Os resultados contrariam relatos da literatura, que apontam o favorecimento da formação de revestimentos rugosos/porosos em processo de decomposição térmica.

A dependência das cargas voltamétricas anódica (q_a) e catódica (q_c) em relação ao filme de Sb-SnO₂ é apresentada na Tabela 2. A carga voltamétrica foi obtida por integração gráfica da curva voltamétrica no intervalo de -0,6 a +1,25 V vs. ECS, região de potencial onde não se observa o desprendimento de gases, ou seja, da RDO e RDH, considerada a região pseudo capacitiva.

Tabela 2: Dependência da carga anódica e catódica com a composição.

% Sb no filme	Carga voltamétrica anódica (q_a) mC / cm ²	Carga voltamétrica catódica (q_c) mC / cm ²	Razão $\frac{q_a}{q_c}$
5,64	2,547	2,223	1,14

Se cada sítio superficial que sofre oxidação (ou redução) é assumido ser um sítio ativo, a integração da parte anódica (catódica) da curva voltamétrica resulta na carga voltamétrica anódica (ou catódica), q_a ou q_c , a qual pode ser considerada como uma medida relativa da área eletroquimicamente ativa, podendo ser usada para monitorar *in situ* o estado da superfície dos eletrodos constituídos de óxidos^{32;58}. Analisando a figura 13 constata-se que a carga anódica é relativamente maior que a catódica, a razão $\frac{q_a}{q_c} = 1,14$. Quando a razão das cargas é maior que 1, há, possivelmente, um processo anódico não compensado durante a ciclagem do potencial do eletrodo, ou seja, há perda do material eletródico para a fase aquosa em decorrência da formação de espécies solúveis dos metais, espécies oxidáveis (processo de dissolução anódico).

3.2.2 Estudo Cinético: Análise da Curva de polarização

Na interface ASTM 316/ Sb-SnO₂ / EPS a espécie reagente é a água presente a uma concentração de 55,56 mol.L⁻¹, portanto a polarização por transporte de massa é praticamente ausente. O eletrólito (no caso o Nafion[®] 117) presente na célula na condição de “zero gap” permitiu o transporte adequado de íons H⁺ originados da eletrólise da água para o catodo para serem reduzidos a H_{2(g)}⁵⁸. Adicionalmente, tem-se que a queda ôhmica é consideravelmente reduzida devido à baixa espessura do EPS (240 µm) e sua área geométrica (49 cm²). Tem-se, então, que a passagem de corrente pela interface provoca quase que exclusivamente a polarização por ativação (causada pela energia de ativação requerida pelo reagente para vencer a barreira de energia entre os estados de energia do reagente e do produto, as condições de equilíbrio não são mantidas pelo eletrodo polarizado) e, prevista pelo modelo de Butler-Volmer (ERDEY-GRUZ, 1972)⁵⁹.

O mecanismo eletródico da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) envolve etapas consecutivas, sendo que, cada uma delas pode ser a etapa determinante da velocidade (EDV)⁶⁰. A velocidade de cada etapa do mecanismo eletródico para a RDO pode ser influenciada pela natureza química do material, energia de adsorção dos

intermediários de reação, arranjo geométrico dos átomos na superfície, etc⁶¹. Geralmente determina-se a EDV do processo eletródico através do registro das curvas corrente-potencial, sob condições quase-estacionárias.

Além do coeficiente de Tafel, a determinação da EDV deve também envolver a determinação do número estequiométrico referente ao mecanismo proposto⁶². Deve ser também considerado a obtenção da ordem de reação referente as espécies estáveis que participam da reação (por exemplo íons H^+ e OH^- no caso da RDO)⁶³. Do ponto de vista da cinética eletródica, este seria o procedimento correto, contudo no presente estudo a determinação da EDV foi baseada apenas no coeficiente de Tafel devido a dois fatores: (i) sendo o eletrólito sólido, ocorre que não é possível fazer o estudo em termos da a_{H^+} para se obter a ordem de reação referente ao pH e (ii) visto que os coeficientes de Tafel são elevados ($b \geq 120$ mV (25 °C)), seria muito improvável outra EDV desconsiderando aquela correspondente à descarga primária da água. Casos onde $15 \text{ mV} \leq b \leq 120 \text{ mV}$, várias EDVs são possíveis e, portanto, um estudo mais rigoroso se faz necessário para a escolha do mecanismo eletródico mais adequado⁶⁴.

Após a correção do potencial do eletrodo para a influência da queda ôhmica, se assim for o caso, as curvas de polarização devem ser linearizadas segundo o tratamento proposto por Tafel e teorizado por Butler, Volmer e Érdey-Gruz. Nesta abordagem, o coeficiente angular da curva E vs. $\text{Log}(j_{ap})$ fornecerá informação sobre a EDV do processo eletródico. Adicionalmente, os valores do coeficiente linear ($\eta = 0$) fornecerão a corrente de troca aparente (j_o) que permite o cálculo da constante cinética aparente independente do potencial.

O arranjo experimental utilizado nos estudos cinéticos da RDO garante que a passagem de corrente pela interface anodo/EPS/ H_2O .

O valor idealizado do coeficiente de transferência de carga (α) a 25 °C é 0,50, considerando o eletrodo plano e ausente de adsorção específica⁶⁰. A inclinação de Tafel (b) teórica, referente a descarga primária da água nestes casos é, portanto, de 120 mV⁶⁵. Inicialmente a água é oxidada no domínio das baixas correntes dando origem aos radicais hidroxilas ($HO\bullet$), sendo esta etapa a EDV do processo quando se tem um coeficiente de Tafel igual ou superior a 120 mV. Uma vez formados, os radicais $HO\bullet$ adsorvidos na superfície do eletrodo são oxidados, originando radicais $O\bullet$, que ao interagir com outro radical, leva a formação de O_2 . As moléculas formadas podem permanecer adsorvidas temporariamente na superfície do eletrodo, ou difundir-se para o seio do líquido não saturado com oxigênio, ou iniciar a formação de bolhas de gás⁶⁰.

Os efeitos eletrocatalíticos do filme de óxidos na superfície da tela de aço podem ser constatados por meio das curvas de polarização referente à reação da RDO,

conduzidas em condições quase estacionárias (1 mV s^{-1}) para assegurar a condição de quase equilíbrio para as espécies intermediárias adsorvidas no eletrodo durante a RDO. Foi realizada a varredura em uma faixa de potencial definida (1,25 - 2,5 V). A Figura 9 apresenta a curva de polarização (j vs. η) obtida em condições quase-estacionárias para o eletrodo de Sb-SnO₂ tendo a água como meio líquido e o EPS como eletrólito.

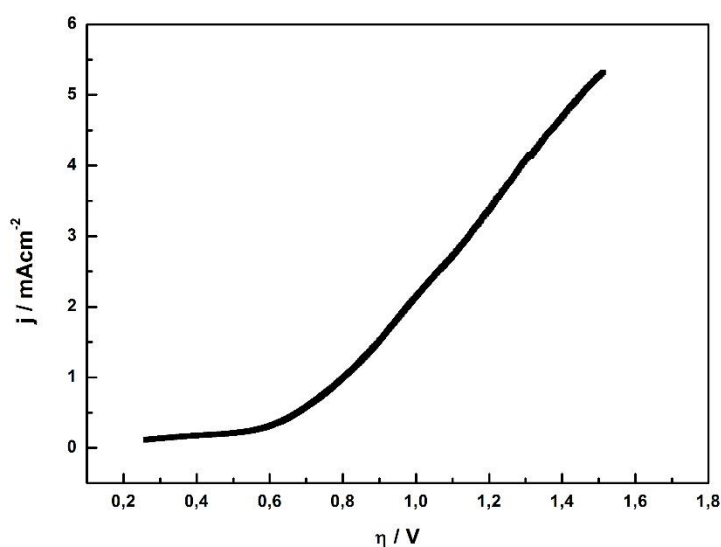


Figura 9: Curva de polarização anódica obtida para o eletrodo de Sb-SnO₂ imerso em água destilada ($T = 25^\circ \text{ C}$). Sem correção para queda ôhmica iR_Ω .

A principal característica da Figura 9 é a forte influência do dopante Sb no aumento do potencial (sobrepotencial) resultante para a RDO. No entanto, uma razão Sb / Sn maior do que 2% aumentaria a eficiência da corrente em favor da RDO.⁵³

O formato obtido para as curvas de Tafel (η vs. $\log(j)$) no domínio dos elevados sobrepotenciais é dependente do método empregado para se corrigir a influência da queda ôhmica (iR_Ω)^{66, 67, 68}. A queda ôhmica foi corrigida através do método gráfico proposto inicialmente por Shub e Reznik (1985), com aplicação otimizada pelo uso do software Origin®, como proposto por Da Silva; Boodts e De Faria (2001)⁶⁴.

A Figura 10 apresenta a curva de polarização (a) sem e (b) com correção iR_Ω obtidas em condições quase estacionárias.

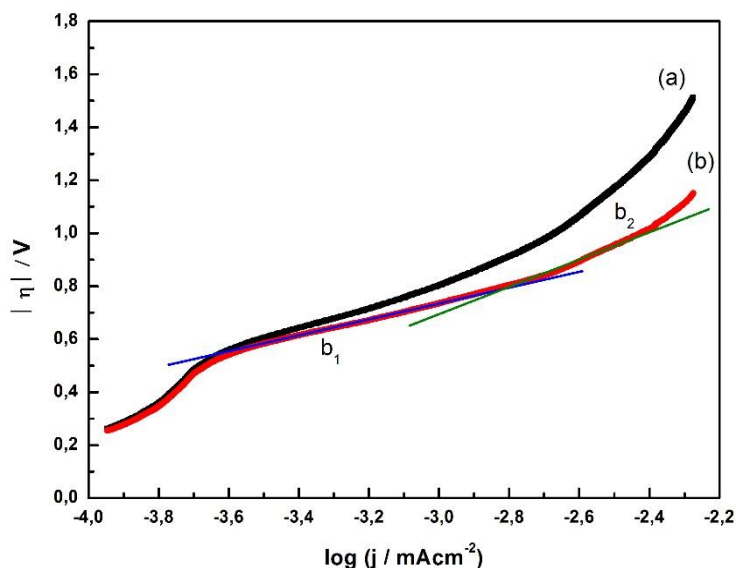


Figura 10: Curva de polarização para o eletrodo de ASTM 316/ Sb-SnO₂ (meio líquido: água; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$). (a) Sem correção para a queda ôhmica; (b) com correção para a queda ôhmica.

O valor de R_Ω obtido na correção da queda ôhmica (Figura 10), $R = 15 \Omega \text{ cm}^2$. O desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas, R_Ω , presentes na interface eletrodo/solução, a qual é dada pela soma da resistência do EPS (R_{EPS}) com a resistência do anodo (R_{an}). Embora o filme do anodo Sb-SnO₂ apresente uma espessura reduzida, o óxido possui moderada resistividade $5,55 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ assim, pode-se inferir que o valor do R_Ω obtido empiricamente é devido ao somatório das resistências $R_\Omega = R_{filme} + R_{EPS}$

O perfil da curva de Tafel (desconsiderando o trecho inicial da curva) é caracterizado por dois segmentos lineares distribuídos no domínio de baixos ($b_1 = 313 \text{ mV dec}^{-1}$) e altos ($b_2 = 639 \text{ mV dec}^{-1}$) sobrepotenciais. Perfil diferente do encontrado por Kotz et al (1991)¹⁶ que obteve apenas um segmento linear para eletrodos de SnO₂ dopado com Sb em 0,05M de H₂SO₄. Mas assemelha-se ao encontrado por Shekarchizade e Amini (2011)⁵³ para o eletrodo de Sb-SnO₂-Ni em suporte de titânio em 0,1M de H₂SO₄, onde também houve a necessidade de correção da queda ôhmica, e dois segmentos foram encontrados.

De acordo com a literatura^{16; 53; 64; 65} a presença de dois segmentos lineares na curva de Tafel (onde $b_1 < b_2$) demonstra desvio da linearidade na região de alta corrente e resistência ôhmica devido a alterações cinéticas. As principais causas seriam: (i) alterações na EDV provocando mudanças no comportamento cinético, (ii) variações no α_{ap} , ou pela formação de uma camada isolante na interface anodo/EPS (causada pelo

acúmulo de bolhas provenientes da oxidação da água), ou (iii) mudança nas condições de adsorção de intermediários envolvidos^{10; 69}.

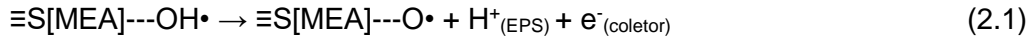
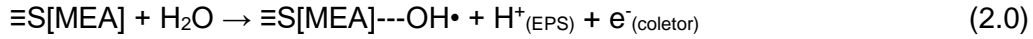
O mecanismo de ação dos materiais eletródicos em processos eletroquímicos, estão correlacionados com a estrutura física e química dos produtos. Um requerimento para a investigação de um dado processo eletrocatalítico é possuir um bom conhecimento dos passos através do qual se procede um determinado processo eletródico (mecanismo cinético)⁵¹.

Um grande número de mecanismos eletródicos capazes de representar a RDO têm sido propostos, A Tabela 3 apresenta alguns dos principais mecanismos eletródicos propostos (em meio ácido). Eles têm servido de base para explicar os resultados experimentais da investigação da RDO sobre os eletrodos revestidos de óxidos condutores.

Tabela 3: Principais mecanismos representativos da RDO em meio ácido⁶¹.

(I) MECANISMO ELETROQUÍMICO		<i>b / mV (EDV) e 25°C</i>
(a) $\equiv S + H_2O \rightarrow \equiv S\text{---}OH\bullet + H^+ + e^-$		120
(b) $\equiv S\text{---}OH\bullet \rightarrow \equiv S\text{---}O\bullet + H^+ + e^-$		40
(c) $2\equiv S\text{---}O\bullet \rightarrow 2\equiv S\text{---}O_2 \rightarrow O_2$		15
(II) MECANISMO QUÍMICO		
(a) $\equiv S + H_2O \rightarrow \equiv S\text{---}OH\bullet + H^+ + e^-$		120
(b) $2\equiv S\text{---}OH\bullet \rightarrow \equiv S\text{---}O\bullet + S + H_2O$		30
(c) $2\equiv S\text{---}O \rightarrow 2\equiv S + O_2$		15
(III) MECANISMO DE Krasil'shchikov		
(a) $\equiv S + H_2O \rightarrow \equiv S\text{---}OH\bullet + H^+ + e^-$		120
(b) $\equiv S\text{---}OH\bullet \rightarrow \equiv S\text{---}O^- + H^+$		60
(c) $\equiv S\text{---}O^- \rightarrow S\text{---}O\bullet + e^-$		40
(d) $2\equiv S\text{---}O\bullet \rightarrow 2\equiv S + O_2$		15

O tratamento teórico apresentado por Costa e Da silva (2012)⁴⁸ para a RDO em eletrodos montados em uma célula EPS, pode ser adotado pelo anodo aqui estudado, visto que a proposição do mecanismo eletródico condiz com as condições de configuração empregadas. O mecanismo eletroquímico proposto pode ser representado como:



Onde: $\equiv\text{S}[\text{MEA}]$ representa o sítio ativo para RDO, sendo S (Sn e/ou Sb) presente na interface EPS/ Sb-SnO₂/ ASTM 316. O EPS é mantido em contato íntimo com o anodo devido a compressão.

O Mecanismo Eletroquímico foi considerado no presente estudo em virtude de ser amplamente utilizado para representar a RDO em eletrodo de óxidos mistos (com a EDV sendo determinada pela força da adsorção das espécies intermediárias que por sua vez dependem da composição da camada de óxido) em soluções ácidas, conforme relatado por Da Silva et al. (2001)⁶⁴.

De acordo com Bockris (1956) quando a etapa 2.0 do mecanismo eletroquímico proposto é considerada a EDV, tem-se a seguinte dependência da velocidade da reação com os potenciais (aproximação de alto campo, altos sobrepotenciais):

$$v = \frac{j}{nF} = k^{\circ}_{ap} (1 - \theta) [\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}} \exp \left[\left(\frac{\alpha_{ap} n F (E - E^{\circ})}{RT} \right) \right] \quad (3.0)$$

Onde, j = é a densidade de corrente em A cm⁻²; n é o número de elétrons transferidos (= 4); F é a constante de Faraday (96484,56 C mol⁻¹); k°_{ap} é a constante cinética aparente em cm s⁻¹ (depende da concentração de um reagente); θ é a cobertura da superfície do eletrodo pelos radicais (OH•) (adimensional); $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}}$ é a concentração de água nas zonas de triplo contato (anodo/EPS/H₂O = 5,564 x 10⁻² mol cm⁻³); α_{ap} é o coeficiente de transferência de carga aparente da EDV (adimensional); E é o potencial (V); R é a constante dos gases (8,31447 J K⁻¹ mol⁻¹) e T é a temperatura (298,15 K).

Considerando que a cobertura da superfície é pequena ($\theta \ll 1$) uma vez que o intermediário (OH•) é formado na EDV e é rapidamente envolvido na etapa seguinte do processo (GILEADI, 2011)⁷⁰. A equação 3 pode ser reescrita:

$$j = nFk^{\circ}_{ap} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}} \exp \left[\frac{\alpha_{ap} n F (E - E^{\circ})}{RT} \right] \quad (4.0)$$

Aplicando-se o logaritmo natural em ambos os lados:

$$\ln j = \ln(nFk^{\circ}_{ap} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{MEA}}) + \frac{\alpha_{ap} n F (E - E^{\circ})}{RT} \quad (5.0)$$

A corrente de troca (j_0) é descrita pela equação abaixo:

$$nFk_{ap}[H_2O]_{MEA} = j_0 \quad (6.0)$$

Substituindo a equação (6) na equação (5), tem-se:

$$\ln j = \ln j_0 + \frac{\alpha_{ap}nF(E - E^\circ)}{RT} \quad (7.0)$$

Isolando a variável E,

$$E = \frac{RT}{\alpha_{ap}nF} [\ln(j) - \ln(j_0)] + E^\circ \quad (8.0)$$

Considerando-se que o coeficiente de Tafel é definido por $\left(\frac{\partial E}{\partial \log(j)}\right)_T$ tem-se:

$$b = \left[\frac{\partial E}{\partial \log(j)}\right]_T = \frac{2,303RT}{\alpha_{ap}nF} \quad (9.0)$$

Segundo Costa; Da Silva (2012)⁴⁸ se a equação acima for rearranjada, pode-se obter a relação matemática que nos permitirá calcular os valores de α_{ap} a partir dos valores experimentais de b :

$$\alpha_{ap} = \frac{2,303 \cdot 8,31447 \cdot T}{b \cdot n \cdot 96484,56} = 1,9846 \times 10^{-4} \left(\frac{T}{nb}\right) \quad (10.0)$$

Conforme discutido por Da Silva; Santana e Boodts (2003), o valor de α_{ap} incorpora os desvios da idealidade inerentes ao processo da transferência eletrônica em eletrodos sólidos, refletindo sobre a parcela do potencial elétrico efetivo para o processo eletródico. O símbolo para transferência de carga denotada por α_{ap} é usado para enfatizar que o verdadeiro valor de α é obtido somente quando são feitas as devidas correções para o efeito da dupla camada elétrica (GILEADI, 2011)⁷⁰.

Os valores para as densidades de corrente de troca aparente (j_{ap}) nos domínios dos baixos e elevados sobrepotenciais foram calculados a partir da equação 11.

$$a = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log j_0 \quad (11.0)$$

Os valores das constantes cinéticas (k_{ap}^0) para a RDO foram calculados através da equação (5) que pode ser reescrita:

$$k_{ap}^0 = \frac{j_0}{nF[H_2O]_{MEA}} \quad (12.0)$$

Os valores dos parâmetros cinéticos α_{ap} , b , das densidades de corrente de troca aparente (j_{ap}^0) e k_{ap}^0 no domínio dos baixos e elevados sobrepotenciais foram calculados a partir das equações da reta de ajuste linear da curva de polarização, mostradas na Figura 10 e estão apresentados na Tabela 4 abaixo.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para a RDO obtidos através da curva de Tafel, com uso de EPS para o anodo Sb-SnO₂ a 25°C.

Domínio do η	a (V)	b (V dec ⁻¹)	α_{ap}	$j_{0,ap}$ (A cm ⁻²)	k_{ap}^0 (cm s ⁻¹)
Baixos valores de η	1,679	0,313	0,1890	$4,2659 \times 10^{-6}$	$1,9866 \times 10^{-10}$
Altos valores de η	2,579	0,639	0,0926	$9,0925 \times 10^{-5}$	$4,2343 \times 10^{-9}$

Como pode ser visto na Tabela 4, os coeficientes de Tafel no domínio dos baixos e altos valores de η são maiores que 120 mV dec⁻¹.

Segundo Gileadi (2011)⁷⁰ a corrente de troca aparente para a RDO varia pouco com o tipo de eletrodo, sendo da ordem de 10^{-10} A cm⁻². Algumas exceções são os DSA especialmente desenvolvidos para esse processo eletródico (ex.: Ti/RuO₂+TiO₂ em H₂SO₄), onde verifica-se valores de j_0 de aproximadamente $1,32 \times 10^{-8}$ Acm⁻² (TRASATTI, 1980). Os valores de k_{ap}^0 obtidos ($\approx 1,99 \times 10^{-10} - 4,23 \times 10^{-9}$) revelam que a RDO é bastante irreversível.

A análise da Tabela 4 também revela que os valores de α_{ap} para o domínio dos baixos valores de η apresenta-se compreendida em 0,189 e os valores de α_{ap} para o domínio dos altos valores de η apresentam-se em torno de 0,0926. Como discutido por Costa e Da Silva (2012)⁴⁸, o desvio da idealidade ($\alpha = 0,50$), frequentemente encontrados para os eletrodos sólidos sob forte condição de polarização podem ser atribuídas à influência da distribuição não uniforme do campo elétrico em superfícies não planas.

3.3 Estudo da durabilidade do eletrodo

A Figura 11 mostra a evolução do potencial da célula durante as eletrólises das soluções contendo os fármacos. A dependência do potencial da célula, E , com o tempo de eletrólise foi representada nesta figura e utilizado para verificar a estabilidade do anodo durante o processo de degradação. Importante ressaltar que o gráfico se trata do mesmo eletrodo, utilizado em diferentes processos de degradação.

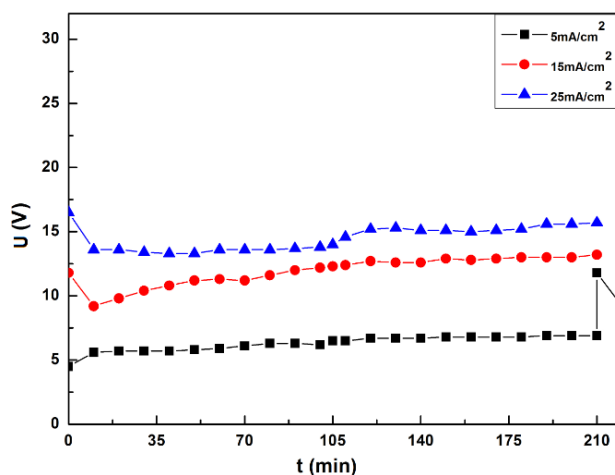


Figura 11: Dependência do potencial do eletrodo com o tempo de eletrólise das soluções contendo Paracetamol. $j_{ap} = 5 \text{ mA cm}^{-2}$; 15 mA cm^{-2} e 25 mA cm^{-2} . $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A Figura 11 mostra o perfil da curva cronopotenciométrica, o aumento do potencial ocorre de maneira gradativa, não pode ser verificado processo de passivação do eletrodo em nenhuma das densidades de corrente aplicadas ($5, 15$ e 20 mA cm^{-2}), nem ocorrência de um processo de dissolução do suporte por corrosão ativa (rompimento da camada de proteção do material, tornando-o ativo para a corrosão) ($E < 1,23 \text{ V/EPH}$). O suporte metálico utilizado na confecção do anodo de Sb-SnO_2 não contribuiu para a formação de uma camada de óxido passiva e com alta resistência que justificaria a desativação deste eletrodo¹⁰. Segundo a literatura o suporte de Ti forma um filme resistivo de TiO_2 durante o processo de eletrólise o que provoca a desativação do eletrodo^{41; 71}.

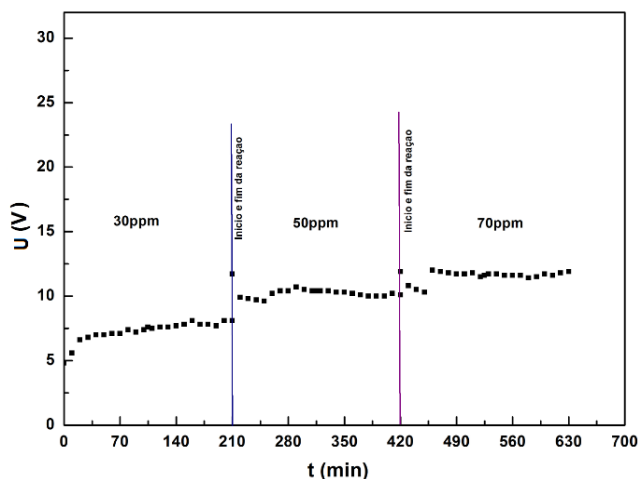


Figura 12: Representação comportamento do potencial em função do tempo. a) Fármaco diclofenaco sódico, $C_0 = 30, 50$ e 70 mg dm^{-3} , mesmo eletrodo, $j_0 = 15 \text{ mA cm}^{-2}$ e $T = 25^\circ\text{C}$.

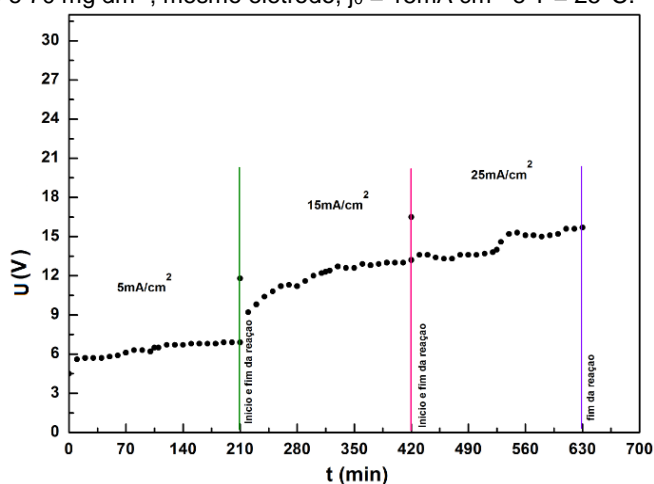


Figura 13: Representação do comportamento do potencial em função do tempo. Soluções de paracetamol, $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$, mesmo eletrodo em densidades de corrente diferentes.

De acordo com as figuras 12 e 13 a evolução do potencial é descrita por pequenas variações e um seguimento praticamente linear, não indicando a existência de desativação do anodo 316/Sb-SnO₂. Em maiores densidades de corrente ocorre maiores variações no potencial. As reações representadas nas figuras 14 e 15 totalizam em média ~ 28h de uso do eletrodo. O aumento abrupto do potencial característico de estágios de desativação, ou indícios de formação de filme resistivo sobre o anodo que inviabilizassem o seu uso por desativação, não foi verificado.

A estabilidade do eletrodo é uma das mais importantes propriedades a ser avaliada. O desgaste do eletrodo causa contaminação da célula, aumenta a resistência elétrica do eletrodo, gerando custos adicionais⁷¹. Para Da Silva, L.M. et al⁷² para processos de eletrodos, como a RDO, a atividade eletrocatalítica do material do eletrodo constituído de óxidos condutores, os chamados ADEs, podem ser melhoradas

controlando os parâmetros de preparação do eletrodo e a seleção apropriada dos componentes dos óxidos.

O processo de desativação de eletrodos constituídos de óxidos mistos ocorre geralmente mediante a degradação (erosão/corrosão) do filme, perda seletiva do dopante e, ou variação no grau de estequiometria do óxido de estanho que acarreta na formação de filme com elevada resistividade¹⁰. Seguindo o tratamento proposto por Da Silva et al (2004)⁷² baseado no conceito chamado “grau de instabilidade do eletrodo – Λ ” e considerando o perfil das curvas cronopotenciométricas, a variação do potencial com o tempo de eletrólise pode ser representada no domínio linear pela seguinte relação⁷²:

$$E(t) = E^* + \Lambda t \quad (13)$$

Onde E^* é o potencial do eletrodo em $t \rightarrow 0$ e $\Lambda = \frac{\Delta E}{\Delta t}$ ($V \cdot h^{-1}$) é o “grau de instabilidade do eletrodo” para uma dada densidade de corrente e temperatura.

Segundo Da Silva et al. (2004) o uso desta metodologia torna-se interessante, porque permite analisar a evolução do potencial do eletrodo durante a anodização, sendo que o parâmetro Λ está diretamente relacionado com alterações na demanda da energia do processo eletródico. Do ponto de vista prático, o coeficiente angular da equação 13 representa as mudanças na natureza química e, ou morfológica da interface anodo/EPS/H₂O durante o tempo de eletrólise.

As Figuras 11, 12 e 13 representam o comportamento do eletrodo de Sb-SnO₂, evidenciando aumento e variação do potencial. O fato de não ocorrer mudança brusca do potencial sugere condutividade homogênea nos pontos ativos do eletrodo. O eletrodo mostra-se resistente mecânica e quimicamente as reações de eletrólise.

A durabilidade apresentada pelo eletrodo é um bom resultado, tendo em vista os relatos na literatura^{16; 73} sobre a ocorrência de desativação deste revestimento. As causas da resistência mecânica apresentada pelo anodo utilizado em nossos trabalhos podem ser devido a baixas densidades de corrente utilizadas, ao suporte adotado, ao tipo de célula EPF na condição de zero gap utilizado ou ao processo de preparação com resfriamento lento.

O grau de instabilidade é determinado como:

$$\Lambda = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (15)$$

Os valores de Λ foram obtidos por integração gráfica para cada ensaio, ocorrido em densidades de corrente diferentes. A estabilidade do eletrodo é controlada pela natureza química e física da camada de óxido, alterando o grau de proteção do substrato

metálico para passivação. Óxidos mistos com cristalinidade pobre favorecem a passivação e frequentemente mostram a desativação do eletrodo antes do consumo total da camada de óxido ativa⁴⁹.

Tomou-se a relação entre o grau de instabilidade do eletrodo (Δ) para cada ciclo de eletrólise realizada em relação as diferentes densidades de corrente, os resultados estão apresentados na Figura 14.

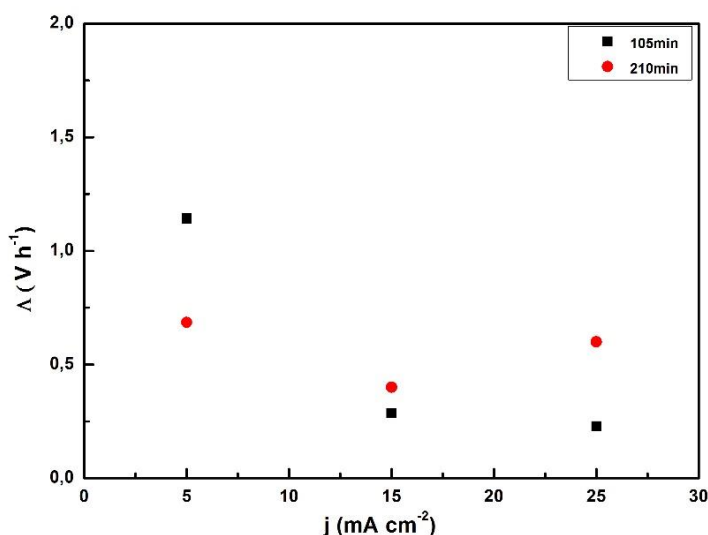


Figura 14: Dependência do grau de instabilidade em função da densidade de corrente aplicada, em momentos diferentes de um mesmo processo de eletrólise. $j = 5, 15$ e $25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$; $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ paracetamol; $T = 298 \text{ K}$.

A densidade de corrente aplicada pode influenciar a queda na estabilidade do anodo, contudo percebe-se que a partir de uma dada corrente aplicada a estabilidade do anodo Sb-SnO₂ torna-se muito próxima.

O grau de instabilidade pode ser explicado pela ocorrência da reação responsável pela desativação dos anodos (variação estequiométrica do filme: $\text{SnO}_{(2-x)} \rightarrow \text{SnO}_2$) serem minimizadas pela ocorrência da reação de degradação eletroquímica do composto orgânico que está presente no meio, ou seja, a cinética da reação do OH• com o composto orgânico é mais rápida do que a reação de adição de átomos de oxigênio na estrutura superficial do filme. Portanto, o rápido consumo do OH• pelas moléculas do fármaco presentes em solução inibe parcialmente a RDO, reduzindo assim a penetração do O• na estrutura do óxido⁵⁰.

4. Conclusões

Filmes de dióxido de estanho dopados com antimônio foram preparados pelo método de deposição térmica a temperatura de 500°C e resfriamento lento, tendo como suporte a micro tela de aço ASTM 316. A análise dos difratogramas dos óxidos na forma de pó comprovou que a estrutura do SnO_2 é do tipo rutila e não há formação de nova fase referente ao óxido de Sb (não foram observados picos referentes a este óxido), indicando que houve de fato a substituição do estanho pelo antimônio no retículo cristalino sem distorção do mesmo, sendo possível afirmar a formação de uma liga (solução sólida). As imagens de MEV revelaram que os filmes são caracterizados por uma estrutura compacta e não-porosa, com moderado número de rachaduras e presença de cristais. O aspecto morfológico do revestimento do eletrodo apresenta uma menor quantidade de rachaduras / rugosidade na superfície quando comparado a outros trabalhos, resultado justificado pelo resfriamento lento adotado. O anodo não sofre perda total da camada de revestimento após as reações de eletrólise, portanto são anodos promissores para a oxidação eletroquímica de compostos orgânicos presentes em sistemas aquosos.

Os estudos voltamétricos demonstraram que o anodo permeável a fluido é caracterizado por uma pequena densidade de carga voltamétrica devido: a formação de filme com baixa rugosidade e, ou porosidade e a reduzida área eletroquimicamente ativa proporcionada pelo uso de célula do tipo EPS.

Nos estudos cinéticos foi averiguado que a curva de polarização é caracterizada pela existência de dois seguimentos lineares. Não houve mudança drástica de potencial (característico da desativação do eletrodo), também não houve indícios de formação de filme resistivo sobre o anodo, revelando que o suporte de aço não interfere na desativação do eletrodo.

A relação entre a carga voltamétrica anódica e catódica maior que 1, sugere processo anódico não compensado, acarretando perda do material do eletrodo para a fase aquosa.

O estudo de durabilidade do eletrodo mostrou que o aumento abrupto do potencial característico de estágios de desativação, ou indícios de formação de filme resistivo sobre o anodo desativando-o, não foi verificado. Contudo o processo de desativação ocorre de maneira gradativa e contínua.

Referências

- 1 KOCHER, L. H.; SILVA, S. N. D. Avaliação e caracterização de ânodos dimensionalmente estáveis (ADE's) para uso em sistemas de proteção catódica por corrente impressa. **Salão de Iniciação Científica (19.: 2007: Porto Alegre, RS). Livro de resumos. Porto Alegre: UFRGS, 2007.**, 2007.
- 2 GONÇALVES, I. C. et al. Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: Possibilities for the combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 121, n. 0, p. 1-14, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613025723> >.
- 3 RIVERA-UTRILLA, J. et al. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1268-1287, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513010436> >.
- 4 COMNINELLIS, C. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1857-1862, 1994. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851751> >.
- 5 BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 399-406, 2005. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504008082> >.
- 6 BARRIOS, J. A. et al. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. **Fuel**, n. 0, ISSN 0016-2361. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114010503> >.
- 7 WALSH, F. Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion. **Pure and applied chemistry**, v. 73, n. 12, p. 1819-1837, 2001. ISSN 1365-3075.
- 8 DA SILVA, L. M. et al. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 5, p. 523-530, 2006. ISSN 0021-891X.
- 9 DA SILVA, L. M. et al. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ for the electrochemical oxidation of Cibacron Marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v. 146, n. 0, p. 714-732, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861401888X> >.

- 10 GONÇALVES, I. C. **DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2012. 132 (Dissertação de Mestrado). Química, UFVJM
- 11 HONG, X. et al. Effect of configuration on mass transfer in a filter-press type electrochemical cell. **Chinese journal of chemical engineering**, v. 16, n. 2, p. 198-202, 2008. ISSN 1004-9541.
- 12 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47-154, 2005. ISSN 0079-6816. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S007968160500050X> >.
- 13 KONG, J.-T. et al. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1380-1386, 2007. ISSN 1001-0742. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074207602253> >.
- 14 CIRÍACO, L. et al. Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 5, p. 577-587, 2011. ISSN 0021-891X.
- 15 NIU, J. et al. A high activity of Ti/SnO₂-Sb electrode in the electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1424-1430, 2013. ISSN 1001-0742. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100107421260103X> >.
- 16 KÖTZ, R.; STUCKI, S.; CARCER, B. Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 1, p. 14-20, 1991. ISSN 0021-891X.
- 17 NIU, J. et al. Electrochemical mineralization of pentachlorophenol (PCP) by Ti/SnO₂-Sb electrodes. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1571-1577, 2013. ISSN 0045-6535. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513006334> >.
- 18 SHAO, D. et al. High-performance Ti/Sb-SnO₂/Pb₃O₄ electrodes for chlorine evolution: Preparation and characteristics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 267, n. 0, p. 238-244, 2014. ISSN 0304-3894. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413009965> >.
- 19 FENG, Y. et al. Factors affecting the electro-catalytic characteristics of Eu doped SnO₂/Sb electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 29-34,

2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409020901> >.
- 20 FENG, Y. et al. Performance of Gd-doped Ti-based Sb-SnO₂ anodes for electrochemical destruction of phenol. **Chemosphere**, v. 70, n. 9, p. 1629-1636, 2008. ISSN 0045-6535. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507009782> >.
- 21 DE PAULI, C.; TRASATTI, S. Electrochemical surface characterization of IrO₂+SnO₂ mixed oxide electrocatalysts. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1, p. 161-168, 1995. ISSN 1572-6657.
- 22 CUI, Y.-H.; FENG, Y.-J.; LIU, Z.-Q. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 21, p. 4903-4909, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609005659> >.
- 23 YAO, P. Effects of Sb doping level on the properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis. **Desalination**, v. 267, n. 2-3, p. 170-174, 2011. ISSN 0011-9164. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410006703> >.
- 24 COMNINELLIS, C.; VERCESI, G. P. Characterization of DSA®-type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 4, p. 335-345, 1991/04/01 1991. ISSN 0021-891X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1007/BF01020219> >.
- 25 RODRIGUES, E. C. P. E.; OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 7, p. 1105-1112, 2003. ISSN 0022-3697. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369703000039> >.
- 26 BOLZAN, A. A. et al. Structural Studies of Rutile-Type Metal Dioxides. **Acta Crystallographica Section B**, v. 53, n. 3, p. 373-380, 1997. ISSN 0108-7681. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1107/S0108768197001468> >.
- 27 THIEL, B.; HELBIG, R. Growth of SnO₂ single crystals by a vapour phase reaction method. **Journal of Crystal Growth**, v. 32, n. 2, p. 259-264, 1976. ISSN 0022-0248.
- 28 WANG, Q. et al. TiO₂-NTs/SnO₂-Sb anode for efficient electrocatalytic degradation of organic pollutants: Effect of TiO₂-NTs architecture. **Separation and Purification Technology**, v. 102, n. 0, p. 180-186, 2013. ISSN 1383-5866. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586612005394> >.

- 29 FAN, J. et al. Fabrication and application of mesoporous Sb-doped SnO₂ electrode with high specific surface in electrochemical degradation of ketoprofen. **Electrochimica Acta**, v. 94, n. 0, p. 21-29, 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861300176X> >.
- 30 ZHANG, L. et al. Preparation of Ti/SnO₂-Sb electrodes modified by carbon nanotube for anodic oxidation of dye wastewater and combination with nanofiltration. **Electrochimica Acta**, v. 117, n. 0, p. 192-201, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613023505> >.
- 31 YANG, S. Y. et al. Boosting the electrocatalytic activities of SnO₂ electrodes for remediation of aqueous pollutants by doping with various metals. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 111-112, n. 0, p. 317-325, 2012. ISSN 0926-3373. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092633731100484X> >.
- 32 DOS SANTOS, D. S. C. **Preparação e caracterização de ânodos de Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₃ e sua aplicação na degradação de compostos farmacêuticos**. 2011. UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
- 33 SANTOS, D. et al. Preparation of Ti/Pt/SnO₂-Sb₂O₄ electrodes for anodic oxidation of pharmaceutical drugs. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 43, n. 4, p. 407-416, 2013/04/01 2013. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-013-0527-4> >.
- 34 DUAN, T. et al. Enhancing electrocatalytic performance of Sb-doped SnO₂ electrode by compositing nitrogen-doped graphene nanosheets. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, n. 0, p. 304-314, 2014. ISSN 0304-3894. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389414006748> >.
- 35 SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. McGraw Hill Brasil, 2013. ISBN 8580551153.
- 36 CHEN, X.; CHEN, G. Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4155-4159, 2005. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605000897> >.
- 37 KOO, B.-R.; AHN, H.-J. Structural, electrical, and optical properties of Sb-doped SnO₂ transparent conductive oxides fabricated using an electrospray technique. **Ceramics International**, v. 40, n. 3, p. 4375-4381, 2014. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884213010675> >.

- 38 SHAO, D. et al. An improved stable Ti/Sb–SnO₂ electrode with high performance in electrochemical oxidation processes. **RSC Advances**, v. 4, n. 41, p. 21230-21237, 2014.
- 39 MARTINEZ-HUITLE, C. A.; FERRO, S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 12, p. 1324-1340, 2006. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/B517632H> >.
- 40 RUFINO, É. C. G.; FARIA, L. A. D.; SILVA, L. M. D. Influência das condições de resfriamento sobre as propriedades superficiais e eletroquímicas de anodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 34, p. 200-205, 2011. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422011000200006&nrm=iso >.
- 41 VICENT, F. et al. Characterization and stability of doped SnO₂ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 28, n. 6, p. 607-612, 1998. ISSN 0021-891X.
- 42 SANTOS, I. D. et al. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode by Pechini's method for phenol oxidation. **Materials Research**, v. 14, p. 408-416, 2011. ISSN 1516-1439. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011000300021&nrm=iso >.
- 43 FAN, C. M. et al. Preparation of Ti/SnO₂–Sb₂O₄ photoanode by electrodeposition and dip coating for PEC oxidations. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 736-741, 2009. ISSN 0011-9164. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916409008790> >.
- 44 CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. D. Service life of Ti/SnO₂–Sb₂O₅ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 970-974, 1997/08/01 1997. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1018414005000> >.
- 45 JAYAKUMAR, O. D.; SUDARSAN, V.; KULSHRESHTHA, S. K. Metallic nature of Sn_{1-x}Sb_xO₂±δ (x=0.0, 0.10 and 0.20) mixed oxides: Probed by ¹¹⁹Sn MAS NMR. **Physica B: Condensed Matter**, v. 392, n. 1–2, p. 67-71, 2007. ISSN 0921-4526. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452606017844> >.
- 46 SEO, M.; AKUTSU, Y.; KAGEMOTO, H. Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol–gel and dip coating. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 625-629, 2007. ISSN 0272-8842. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884206000265> >.

- 47 XU, H. et al. A Composite Sb-doped SnO₂ Electrode Based on the TiO₂ Nanotubes Prepared by Hydrothermal Synthesis. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 6, p. 6639-6652, 2011.
- 48 COSTA, F. R.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochimica Acta**, v. 70, n. 0, p. 365-374, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612004410> >.
- 49 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. Reverté, 1997. ISBN 8429175555.
- 50 SENTANIN, F. C. **Preparação e caracterização de filmes finos de SnO₂: Sb pelo processo de sol-gel**. 2008. Universidade de São Paulo
- 51 DA SILVA, L. M. **Propriedades eletrocatalíticas e superficiais dos eletrodos revestidos de óxido de rutênio+cobalto**. 2000. 113 Dissertação de mestrado Química USP
- 52 CHEN, X. et al. Antimony and cerium co-doped tin oxide electrodes for pollutant degradation. **Chemical Engineering Journal**, v. 147, n. 2–3, p. 412-415, 2009. ISSN 1385-8947. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589470800702X> >.
- 53 SHEKARCHIZADE, H.; AMINI, M. K. Effect of Elemental Composition on the Structure, Electrochemical Properties, and Ozone Production Activity of Ti/Sn O 2-Sb-Ni Electrodes Prepared by Thermal Pyrolysis Method. **International Journal of Electrochemistry**, v. 2011, 2011.
- 54 CHEN, X.; GAO, F.; CHEN, G. Comparison of Ti/BDD and Ti/SnO₂–Sb₂O₅ electrodes for pollutant oxidation. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 35, n. 2, p. 185-191, 2005/02/01 2005. ISSN 0021-891X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1007/s10800-004-6068-0> >.
- 55 ZANTA, C. P. S. et al. Electrochemical oxidation of p-chlorophenol on SnO₂–Sb₂O₅ based anodes for wastewater treatment. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 33, n. 12, p. 1211-1215, 2003/12/01 2003. ISSN 0021-891X. Disponível em: <
<http://dx.doi.org/10.1023/B%3AJACH.0000003863.13587.b7> >.
- 56 DA SILVA, L.; BOODTS, J.; DEFARIA, L. 'In situ' and 'ex situ' characterization of the surface properties of the RuO₂ (x) + Co₃O₄ (1– x) system. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 17, p. 2719-2727, 2000. ISSN 0013-4686.
- 57 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991. Disponível em: <

<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025888492&partnerID=40&md5=272df79702694b9243af8b8bbf51d143> >.

- 58 SIMOND, O.; COMNINELLIS, C. Anodic oxidation of organics on Ti/IrO₂ anodes using Nafion® as electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 13–14, p. 2013-2018, 1997. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346869785476X> >.
- 59 ERDEY-GRÚZ, T.; SIMÁNDI, L.; DURHAM, D. A. **Kinetics of electrode processes**. Hilger, 1972. ISBN 0852741820.
- 60 BOCKRIS, J. O. M. **Kinetics of activation controlled consecutive electrochemical reactions: anodic evolution of oxygen**. Journal of Chemical Physics. 24: 817 - 827 p. 1956.
- 61 TRASATTI, S. **Electrodes of conductive metallic oxides**. Elsevier Scientific Software, 1980. ISBN 0444416994.
- 62 SOUZA, L. G. **APRIMORAMENTO DO PROCESSO DE GERAÇÃO DE OZÔNIO CONDUZIDO A PARTIR DA ELETRÓLISE DA ÁGUA PURA**. 2013. 136 Dissertação de Mestrado Química, UFVJM
- 63 VETTER, K. J. **Elektrochemische kinetik**. Springer Berlin, 1961.
- 64 DA SILVA, L. M.; BOODTS, J. F. C.; DE FARIA, L. A. Oxygen evolution at RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes from acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 46, n. 9, p. 1369-1375, 2001. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600007167> >.
- 65 DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 6, p. 699-709, 2003. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468602007399> >.
- 66 KÖTZ, E.; STUCKI, S. Ozone and oxygen evolution on PbO₂ electrodes in acid solution. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 228, n. 1, p. 407-415, 1987. ISSN 0022-0728.
- 67 SHUB, D. R., M. Elektrokimiya. v. 21: p.855 p. 1985.
- 68 BABAK, A. et al. Influence of anions on oxygen/ozone evolution on PbO₂/SPE and PbO₂/Ti electrodes in neutral pH media. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11, p. 1597-1602, 1994. ISSN 0013-4686.

- 69 COSTA, F. R. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE β -PbO₂ SUPORTADOS EM TECIDO DE CARBONO DO TIPO SARJA PARA USO COMO ANODOS PERMEÁVEIS A FLUIDOS EM REATORES DO TIPO FILTRO-PRENSA**. 2011. 109 Dissertação de mestrado (Dissertação). Química, UFVJM
- 70 GILEADI, E. **Physical Electrochemistry: Fundamentals, Techniques and Applications** 2011.
- 71 FUGIVARA, C. S. **Comportamento eletroquímico de eletrodos a base de dióxido de estanho e sua aplicação na oxidação do cianeto**. 1997. Universidade de São Paulo
- 72 DA SILVA, L. M. et al. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O₂-system. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4893-4906, 2004. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604005729> >.
- 73 BECK, F. Wear mechanisms of anodes. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 811-822, 1989. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468689871142> >.

Capítulo IV

Degradação eletroquímica de fármacos utilizando anodo Sb-SnO₂ na ausência de eletrólitos líquidos

Capítulo IV: Monitoramento da degradação eletroquímica de fármacos utilizando anodo Sb-SnO₂ na ausência de eletrólitos líquidos

RESUMO

A degradação eletroquímica dos fármacos Paracetamol e Diclofenaco sódico foram realizadas utilizando anodo de óxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO₂) em célula filtro-prensa na condição de “zero-gap” e na ausência de eletrólito líquido. Diferentes concentrações (30–70 mg/dm³) das soluções aquosas dos fármacos e diferentes densidades de corrente (5–25 mA/cm²) foram utilizados nos ensaios de degradação. Os percentuais de degradações atingiram valores em torno de 60% - 80% após 3,5 h de eletrólise. O aumento da densidade de corrente não resultou em maior eficiência de degradação. A análise dos cromatogramas obtidos por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) revelou a presença de subprodutos após a primeira hora de degradação. As análises das curvas cronopotenciométricas indicaram que a desativação do anodo ocorre de forma gradativa, sendo constatadas variações do potencial durante toda a eletrólise. A densidade de corrente aplicada influencia diretamente a estabilidade do anodo. A diferença entre o grau de instabilidade nos processos é bastante pequena.

Palavras Chaves: Sb-SnO₂, EPS, fármacos, degradação eletroquímica, instabilidade.

Chapter IV: electrochemical degradation Monitoring drugs using anode Sb-SnO₂ in the absence of liquid electrolytes

ABSTRACT

The electrochemical degradation of the drugs Paracetamol and Sodium Diclofenac was carried out using the tin oxide anode doped with antimony (Sb-SnO₂) in a filter-press cell in the zero-gap condition and in the absence of liquid electrolyte. Different concentrations (30-70 mg/dm³) of aqueous solutions of the drugs and different current densities (5-25 mA/cm²) were used in the degradation experiments. The degradation percentages reached values around 60%-80% after 3.5 h of electrolysis. The increase of current density did not result in higher degradation efficiency. The analysis of the chromatograms obtained by high-performance liquid chromatography (HPLC) revealed the presence of byproducts after the first hour of degradation. Analyses of the chronopotentiometric curves indicated that the anode deactivation occurs gradually, being verified potential changes throughout the electrolysis. The applied current density affects directly anode stability. The difference between the degree of instability in the processes is quite small.

Keywords: Sb-SnO₂, SPE, drugs, electrochemical degradation, instability.

1. Introdução

Os medicamentos são considerados como um problema ambiental novo, devido a sua persistência e contínua entrada no ecossistema aquático, mesmo a baixas concentrações (em média ng L^{-1}). Os fármacos naturais ou sintéticos são sintetizados para ter um efeito fisiológico sobre os seres humanos e animais em concentrações residuais. Persistem a degradação biológica, portanto mantem a estrutura química tempo suficiente para realizarem seu trabalho terapêutico. Com a entrada contínua nos ecossistemas podem permanecer no ambiente por muito tempo, coexistindo em misturas com outras substâncias químicas formando os chamados “coquetéis químicos”, impondo toxicidade cuja extensão dependem dos compostos em questão.¹

As estações de tratamentos de águas residuais convencionais possuem baixa eficiência de remoção dos produtos farmacêuticos⁶, assim como tratamentos biológicos convencionais. A solução para todos os problemas referentes à água está centrada atualmente no desenvolvimento de sistemas adequados de gestão e na procura permanente de inovações tecnológicas⁷.

Entre alguns processos estudados, os POAEs têm sido desenvolvidos para o tratamento de águas residuais com poluentes orgânicos tóxicos e refratários. A reação de combustão eletroquímica é sustentada pelo meio reacional entre o material orgânico dissolvido e o radical hidroxilo ($\text{HO}\cdot$, $E^\circ=2,80 \text{ V}$) adsorvido na superfície do anodo.⁸

Anodos constituídos de Sb-SnO₂ entre outros, tem sido aplicado extensivamente para a combustão de produtos orgânicos recalcitrantes presentes na água⁹. Apesar deste material ser suscetível a um processo de desativação durante a eletrólise em meio ácido, possui uma condutividade moderada, alto sobrepotencial para RDO, baixo custo e tem demonstrado ser um gerador de radicais hidroxilas.

A utilização de anodo tridimensional pressionado contra uma membrana EPS (por exemplo, Nafion® 117 Dupont), acarreta elevada estabilidade do material do anodo e uma maior vida útil do eletrodo. A principal característica da oxidação eletroquímica de poluentes orgânicos em um reator filtro prensa EPS é a ocorrência da eletrólise apenas na região interfacial trifásica (eletrodo/ EPS / solução). Com o transporte eficaz dos prótons gerados (H_3O^+) sobre a superfície do anodo através do EPS (por exemplo, Nafion® Dupont) em direção ao catodo e a condução eletrônica entre os sítios ativos da superfície e dos coletores de corrente. Como resultado, a oxidação eletroquímica de diversos poluentes orgânicos diferentes (por exemplo, produtos farmacêuticos, etc.) presentes em águas naturais contaminadas (por exemplo, lagos e rios) pode ser, em princípio, realizada de uma maneira simples, sem a necessidade de manipular a condutividade iônica do meio ⁸.

Reatores eletroquímicos do tipo filtro prensa operando na condição de “zero-gap”, são mais versáteis para algumas aplicações e consistem numa importante tecnologia alternativa para o tratamento de água.^{9; 10}

O presente capítulo trata da aplicação do anodo de óxido de estanho dopado com antimônio (Sb-SnO₂) na degradação eletroquímica de soluções contendo os fármacos diclofenaco sódico e paracetamol na ausência de eletrólitos líquidos.

2.0 Materiais e Métodos

2.1 Estudos da degradação dos fármacos Paracetamol e Diclofenaco Mediante o Processo Oxidativo Avançado Eletroquímico (POAE)

As fórmulas moleculares e o peso molecular para os fármacos Paracetamol C₈H₉NO₂, peso molecular 151,15 g mol⁻¹, União Química 750 mg por comprimido e Diclofenaco Sódico C₁₄H₁₀Cl₂NNaO₂, peso molecular 318,13 g mol⁻¹, Merck 100 mg por comprimido. Os fármacos foram obtidos na rede de farmácias local.

A configuração da célula utilizada para o ensaio de degradação dos fármacos foi a mesma descrita no capítulo III caracterização “in situ” dos anodos (ver figuras 6 e 7). Como pode ser visto na figura 7 do capítulo III, as soluções dos fármacos entram em contato com o anodo e catodo no reator de batelada sem recirculação, tipo EPS. O conjunto eletrodo-membrana (MEA) confeccionado, consisti de coletores de corrente (catódico e anódico) de aço ASTM/316 perfurados. Catodo constituído de micro tela de aço ASTM 316 e anodo de Sb-SnO₂. Sem o uso de eletrólito líquido, a membrana Nafion® 117 Dupont foi utilizada como eletrólito. O conjunto catodo/Nafion/anodo foi prensado, obtendo uma condição de zero-gap. O conjunto MEA foi mergulhado em solução (≈ 90mL), o contato elétrico entre a célula e a fonte de tensão/corrente foi estabelecido através de garras metálicas. O processo catódico não contribui para a degradação das moléculas dos fármacos, tendo em vista que o material catódico (aço ASTM/316) é um bom eletrocatalisador para a reação de desprendimento de hidrogênio favorecida termodinamicamente.

As amostras tratadas foram preparadas pela dissolução dos comprimidos dos fármacos em 1,0 dm³ de água destilada (solução padrão), posteriormente diluída resultando em soluções com concentrações de: 30, 50 e 70 mg L⁻¹.

A eletrólise foi realizada em condição de agitação magnética moderada, onde amostras de 1 mL foram retiradas a cada 15 min e devolvidas após a realização das medidas de absorbância, empregando-se um espectrofotômetro Thermo scientific GENESYS modelo 10S.

A fonte utilizada foi a corrente/tensão estabilizada (5A/32V) marca Instrutherm, modelo FA 3005, correntes de 20 mA, 60 mA e 100 mA correspondendo a densidades de corrente de 5 mA/cm², 15 mA/cm² e 25 mA/cm² respectivamente aplicadas as soluções. Na Figura 2 fotografias do sistema de degradação e do reator filtro prensa, em destaque a configuração do reator e os coletores de corrente perfurados.



Figura 2: Fotografia do sistema de degradação, em destaque o conjunto catodo/nafion/anodo.

Para realização dos ensaios de DQO e análise com técnica de CLAE foram retiradas alíquotas da solução em intervalos regulares (início, meio e fim).

A metodologia para a determinação da DQO utilizada neste trabalho foi a apresentada pelo Standard Methods 18ª Ed¹², método de refluxo fechado. Os itens a seguir descrevem as concentrações dos reagentes, adotados segundo o standard methods.

O dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,0167 M, Solução b: Dissolveu-se 10,12 g sulfato de prata (Ag₂SO₄) em 1 L de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄). A solubilização é lenta, é necessário agitar a solução e aguardar 1 ou 2 dias.

Solução indicadora ferroína: 1,485 g de 1,10-fenantrolina monoidratada e 695 mg FeSO₄·7 H₂O diluída para 100 mL. Solução sulfato ferroso amoniacal 0,10 M Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, padronizada diariamente.

Solução padrão de Biftalato de Potássio (KHC₈H₄O₄) a 500 ppm. Solução estoque com 500mg O₂ L⁻¹ de DQO. Padrões de 50 e 100 mg O₂ L⁻¹ foram respectivamente preparados a partir da solução estoque.

Para determinação da DQO os tubos de ensaio com tampas rosqueáveis e vedados com veda rosca, anteriormente tratados em banho de ácido HNO₃ 10%, lavados com água destilada e tratados em banho de ácido H₂SO₄ 10%, novamente lavados com água destilada, secos em estufa, foram utilizados. Pérolas de vidro previamente lavadas, eram colocadas nos tubos de ensaio seguidas de 2,5mL da amostra, 1,5mL da solução digestora e 3,0mL da solução b, todas as amostras foram

realizadas em triplicatas. Os tubos eram agitados e levados a aquecimento em um bloco digestor a 150°C por 2h. Após resfriamento, as soluções eram transferidas dos tubos para erlenmeyer e submetidas a titulação. Os volumes consumidos foram anotados e utilizados para o cálculo da DQO das amostras.

A técnica de CLAE foi realizada pelo emprego de um cromatografo líquido HPLC da VARIAN Pro Star, coluna EC 180/4.6 NUCLEODUR (C18 ec).

Para o diclofenaco sódico foi utilizado comprimento de onda de 276 nm, fase móvel na proporção de 70% (ACT + TFA (0,08%))V : 30% (H₂O + TFA (0,1%))V, com tempo de retenção de 12 min s⁻¹, fluxo 0,8 mL min⁻¹ e injeção de 20 µL.

Para o paracetamol foi utilizado comprimento de onda de 243 nm, fase móvel na proporção de 80% (ACT + TFA (0,08%))V : 20% (H₂O + TFA (0,1%))V, com tempo de retenção de 5,5 min s⁻¹, fluxo 1 mL min⁻¹ e injeção de 20 µL.

3.0 Resultados e Discussões

No estudo da degradação dos fármacos as reações eletrolíticas foram realizadas a corrente constante predefinida, o reator do tipo filtro-prensa e as soluções foram confinadas em um reservatório com 100mL de capacidade, sendo constante e moderadamente homogeneizada por agitação magnética, por um período de 210 min.

3.1 Degradação eletroquímica dos fármacos

A degradação eletroquímica do paracetamol^{5; 13; 14; 15} e do diclofenaco sódico^{2; 16; 17; 18} foi estudada por outros autores, porém estudos de degradação eletroquímica de fármacos com eletrodos de Sb-SnO₂ aplicados em células tipo EPF na condição de “zero gap”, operando na ausência de eletrólito líquido não foram encontrados na literatura. A utilização e pesquisa de anodos tridimensionais compostos por óxidos metálicos condutores, para a combustão dos poluentes orgânicos na ausência de eletrólito líquido é bastante escasso⁹. De acordo com Costa e Da Silva¹¹ e Costa et al.¹⁹ o uso de anodos tridimensionais (por ex. porosos, de malha, etc.) pressionado contra um eletrólito polimérico sólido (EPS) podem apresentar algumas características interessantes como uma elevada estabilidade do material do anodo, e a capacidade de utilizar soluções aquosas apresentando baixa condutância iônica.

3.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

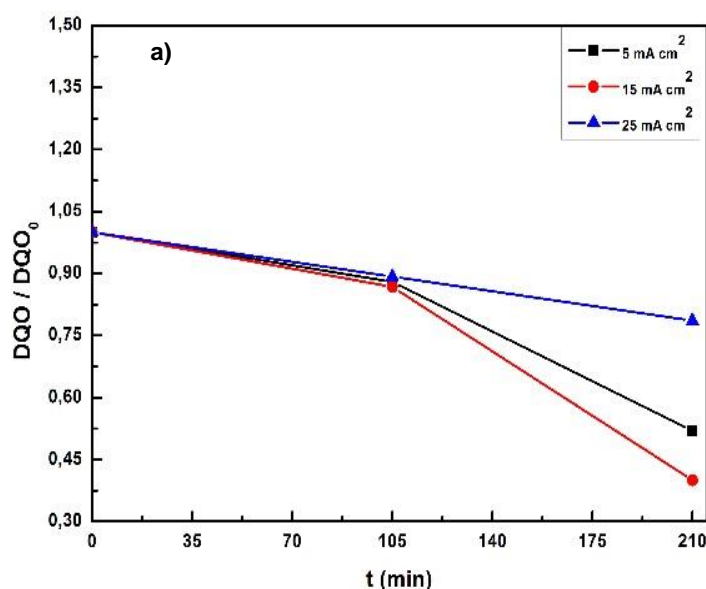
No standard Methods 20ª ed., a demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de um oxidante específico que reage com determinada amostra sob condições controladas. Essa quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigênio equivalente.

Antes da realização de fato da DQO alguns testes foram realizados. Estes envolveram a utilização de uma solução de dicromato de potássio 10x mais diluída, que ocasionaram grandes variações nos valores da DQO encontrados. E a utilização do dicromato de potássio mais concentrado ($C_0 = 0,0167 \text{ M}$), que não significou maior eficiência no método, como no primeiro teste, não foi obtido bons resultados.

Com base nos testes realizados o método descrito no standard foi exatamente seguido.

As análises de DQO foram realizadas para amostras de Paracetamol e Diclofenaco sódico.

Os gráficos abaixo demonstram a DQO da solução do fármaco paracetamol.



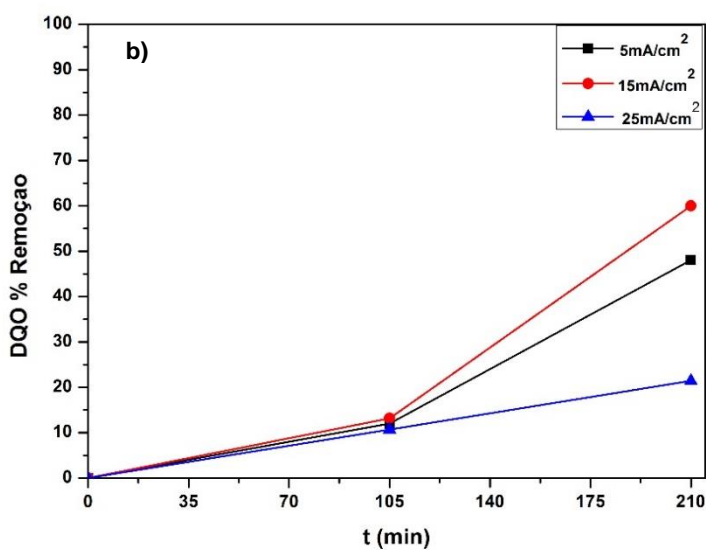


Figura 3: Efeito da densidade de corrente para a remoção da DQO (a) e eficiência da remoção da DQO (b) no tratamento do efluente com paracetamol, $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$, em diferentes densidades de corrente.

Degradações de 3,5 h foram realizadas, a Figura 3 mostra índices de remoção elevados quando comparados a literatura. A densidade de corrente intermediária (15 mA/cm^2) atingiu o melhor índice de remoção. Desse modo a baixas densidades ou a altas densidades não ocorreram maiores índices de remoção deste fármaco, uma possibilidade é a desativação do eletrodo provocada pelo uso de altas densidades de corrente ou produção excessiva de bolhas de gás que adsorvidas na superfície do anodo dificultariam a oxidação do composto orgânico.

França, M.D.²¹ relata 10% de redução da DQO realizando a fotocatalise do paracetamol com concentração de 10 ppm utilizando H_2O_2 e radiação fornecida por lâmpada de vapor de mercúrio.

A Figura 8 mostra mais porcentagens de remoção de DQO para soluções com concentração de 50 mg dm^{-3} .

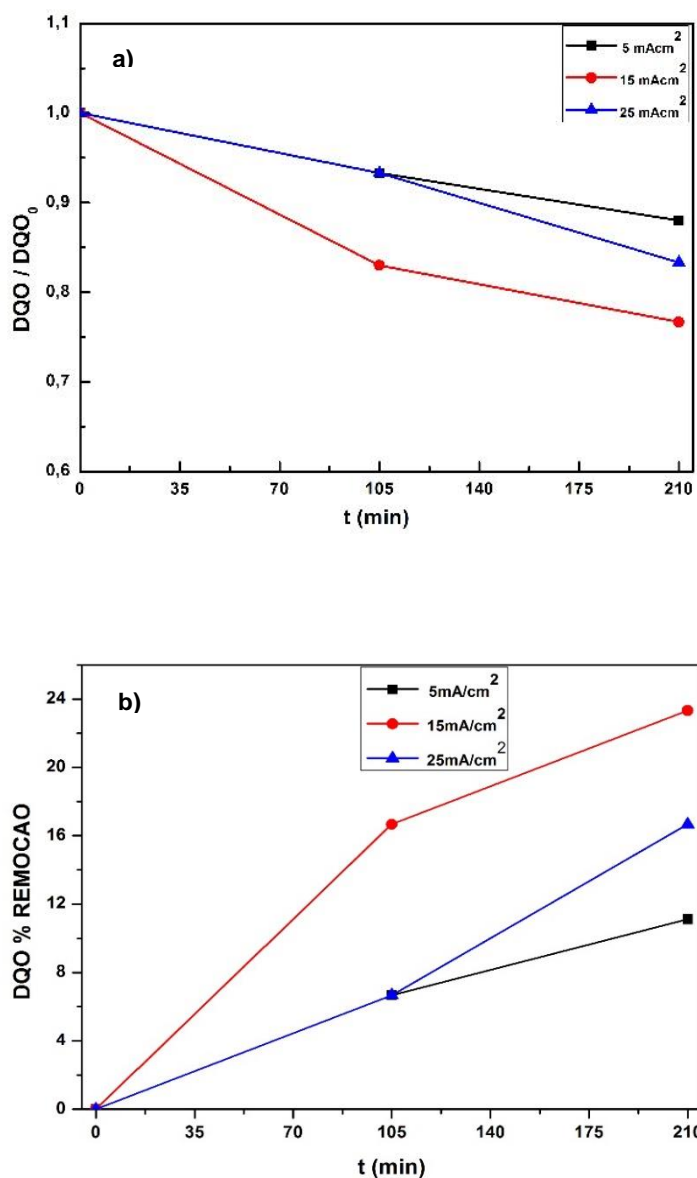


Figura 4: (a) Efeito da densidade de corrente para a remoção da DQO, (b) eficiência da remoção da DQO no tratamento de efluente com paracetamol, $C_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$.

A influência da densidade de corrente no ensaio de degradação do fármaco paracetamol é apresentado em (a), em (b) é apresentado a eficiência das densidades de corrente num gráfico de porcentagem de remoção em função do tempo.

A remoção inicia-se nos primeiros minutos de degradação e aumenta ao longo do experimento. O melhor desempenho é atingindo na densidade de corrente intermediária, o que evidencia a não necessidade de altas correntes para obtenção de melhores resultados, portanto baixo consumo de energia.

O aumento na velocidade da reação e a estabilização da velocidade ao longo do processo, ocorre devido ao aumento de radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$) adsorvidos no anodo,

ao longo da eletrólise a reação paralela RDO recobre o eletrodo com bolhas de O_2 e impede o contato entre os radicais hidroxila e os poluentes orgânicos, diminuindo a velocidade da reação e a porcentagem de remoção.

Os dados das figuras 3 e 4 mostram a ocorrência da degradação do fármaco, no entanto, a mineralização total não foi atingida. Os índices de remoção atingidos com o uso do eletrodo ressaltam que o material é bastante promissor, tendo em vista o tempo de experimento, a dimensão do eletrodo e as concentrações das soluções.

Relatos na literatura sobre o uso de POAs e POAEs para degradação do paracetamol retratam diferentes processos e eficiências de remoção. De Luna, M.D.G. et al⁵ utilizaram os processos eletroquímicos Fenton no tratamento de águas residuais contendo paracetamol, utilizando um reator cilíndrico e eletrodos concêntricos. A configuração da célula foi com dois catodos de aço inoxidável e um anodo (ADE) de titânio revestido com óxido misto de RuO_2/IrO_2 . O reator foi operado a corrente constante. A eficiência de remoção do paracetamol para eletro-Fenton em relação a DQO foi de 43% de remoção enquanto se observou uma remoção 42% de DQO pelo método Foto eletro Fenton operada em condições ótimas.

Com o objetivo de determinar a via de degradação do paracetamol Arredondo Valdez, H.C. et al.¹⁵ realizaram a eletrólise do paracetamol e entre outros métodos, utilizaram eletrodos modificados de TiO_2 e $CuO/TiO_2/Al_2O_3$ suportado em carbono vítreo reticulado (CVR). Estas reações seguiram um comportamento cinético de pseudo-primeira ordem. Os autores não relataram índices de DQO, mas citaram o aparecimento de intermediários nas primeiras horas de degradação.

Utilizando anodo de diamante dopado com boro (BDD) e catodo de grafite, ambos de 3 cm^2 , mediante a aplicação de uma corrente de 100, 300 e 450 mA, Brillas et al. (2005) relataram a presença de subprodutos nos primeiros 20 min de degradação, mas atestam que após uma degradação de 6h os subprodutos são degradados e a mineralização quase completa do paracetamol é obtida²⁶, os autores não indicaram índices de DQO.

Em todos os trabalhos há relatos sobre o surgimento de intermediários e a não mineralização total do paracetamol, que não foi atingida nem quando a corrente aplicada e o tempo de reação são maiores.

Diclofenaco sódico

O diclofenaco foi submetido ao mesmo processo de degradação já relatado, e os percentuais de remoção obtidos na análise da DQO se encontram representados abaixo:

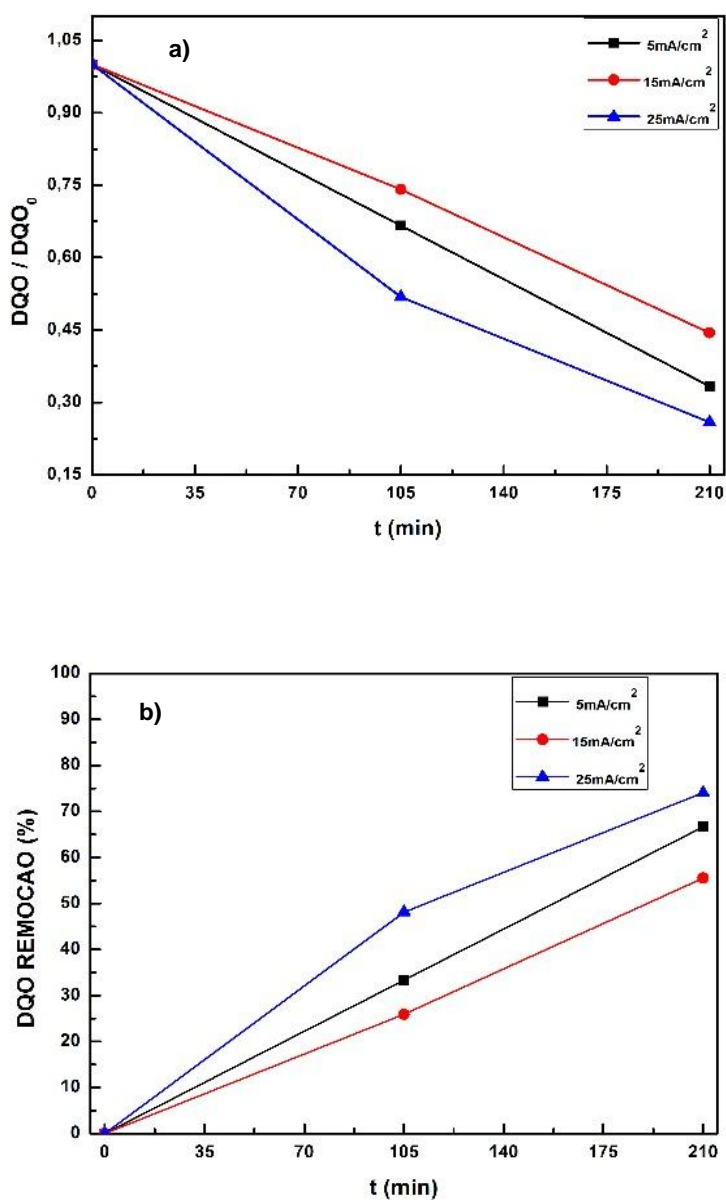


Figura 5: (a) Efeito da densidade de corrente para a remoção da DQO, (b) eficiência da remoção da DQO no tratamento de efluente com Diclofenaco sódico 30 mg dm³.

A Figura 5 mostra que para esta concentração a remoção foi mais eficaz quando aplicado uma maior densidade de corrente, a oxidação do composto orgânico ocorre linearmente, permitindo supor uma degradação do fármaco constante durante todo o processo, os percentuais de remoção foram mantidos na fase inicial e final do processo.

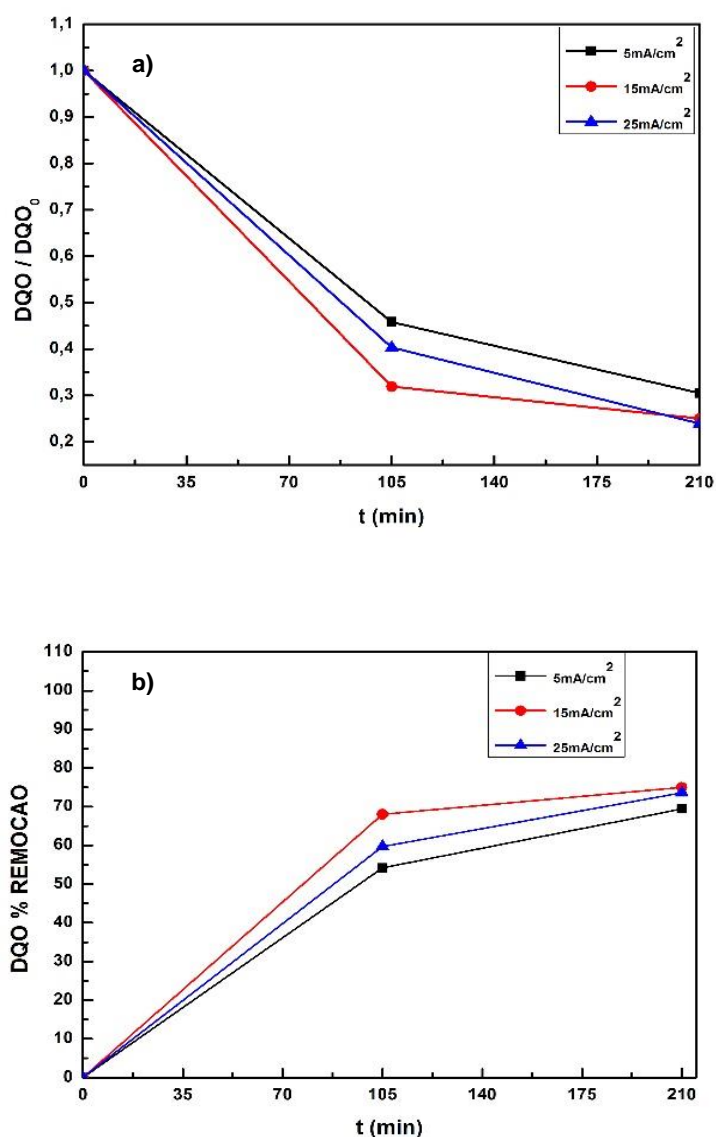


Figura 6: (a) Efeito da densidade de corrente para a remoção da DQO. (b) eficiência da remoção da DQO no tratamento de efluente com Diclofenaco Sódico $C_0 = 70 \text{ mg dm}^{-3}$.

Para concentrações maiores do fármaco o comportamento ilustrado na Figura 6 retrata melhor porcentagem de degradação a densidade de corrente intermediária, contudo os percentuais de remoção entre as densidades aplicadas são bastantes próximos. A velocidade e eficiência de remoção é maior no início e diminui na parte final do processo.

Houve um pequeno aumento da remoção em alguns casos com o aumento da densidade de corrente, contudo na maioria dos casos as melhores taxas de remoção foram encontradas na densidade de corrente intermediária.

Brillas et al (2010)² realizaram a degradação eletroquímica do diclofenaco sódico utilizando dois métodos, com anodo de DDB e com anodo de Pt. Não realizaram DQO. Determinaram que o aumento da densidade de corrente acelera a degradação, mas diminui sua eficiência, os autores relataram a necessidade de uma corrente de 300 mA para atingir a mineralização quase completa em 360min de reação, para uma solução de 175 ppm. E também identificaram compostos aromáticos como intermediários.

Também utilizando um anodo de DDB, Zhao et al²⁵ realizaram a degradação do diclofenaco em solução aquosa, partindo de uma concentração inicial de 30ppm e um tempo de reação de 4h. Os autores relataram que a degradação quase total foi obtida após o tempo de reação, afirmam que intermediários foram formados no início da reação mas foram degradados ao longo do tempo.

Rocha, R.S. (2009)²⁷ realizou a degradação do diclofenaco sódico utilizando um reator eletroquímico de bancada (escala de laboratório). Como catodo utilizou um eletrodo de difusão gasosa e como anodo um ADE-Cl₂, eletrólito K₂SO₄ 0,1M, numa solução de 200 ppm do fármaco. A degradação foi via oxidação química indireta, por radicais hidroxila gerados eletroquimicamente a partir de H₂O₂. O processo realizado alcançou redução de 27,4% de DQO.

Os resultados da DQO apresentados pelos gráficos, permitem afirmar que no caso do fármaco Diclofenaco Sódico as porcentagens de remoção foram maiores que as porcentagens obtidas para o fármaco Paracetamol.

Os valores do DQO e suas porcentagens de remoção, os valores da concentração dos fármacos, do tempo de experimento, valores de corrente elétrica, voltagem e carga específica (q) estão apresentados nas Tabelas 1 e 2. A carga específica foi determinada pela equação 1.

$$q = \frac{i \times t}{V} \quad (1.0)$$

Onde: i é a corrente elétrica em Ampére (A), t é o tempo da reação em horas (h) e V é o volume em litros. Para o cálculo de q é necessário a corrente, o volume e o tempo do experimento. Como as condições foram as mesmas para os dois fármacos, os valores encontrados se repetiram.

Os valores de DQO são dados em miligramas de oxigênio por litro (mg O₂ L⁻¹) consumidos para degradar a matéria orgânica. Como o COT, esta técnica de análise é usada frequentemente para validar os métodos empregados, para monitorar os teores de matéria orgânica, para avaliar a eficiência de processos usados para degradar

compostos orgânicos tóxicos e para avaliar tratamentos de efluentes industriais e controle de poluição.²⁸

Tabela 1: Teores de DQO e suas respectivas porcentagens de remoção em cada tempo de degradação do fármaco paracetamol. Em destaque os maiores índices de remoção.

Solução (ppm)	Tempo (min)	i (A)	Potencial (V)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Volume (L)	q (A h L ⁻¹)
Paracetamol 30 ppm	0	0,02	4,5	78,74	0	0,90	0
	105	0,02	6,3	69,29	12	0,90	0,0389
	210	0,02	6,9	40,92	48,04	0,75	0,0933
	0	0,06	11,8	78,74	0	0,90	0
	105	0,06	12,3	68,35	13,2	0,90	0,1167
	210	0,06	13,2	31,50	60	0,75	0,28
	0	0,10	16,5	87,81	0	0,90	0
	105	0,10	13,9	78,4	10,71	0,90	0,1944
	210	0,10	15,7	69	21,43	0,75	0,4667
Paracetamol 50 ppm	0	0,02	9,4	141,12	0	0,90	0
	105	0,02	10,2	131,71	6,67	0,90	0,0389
	210	0,02	10,7	125,44	11,12	0,75	0,0933
	0	0,06	20,9	93,85	0	0,90	0
	105	0,06	18,4	78,21	16,67	0,90	0,1167
	210	0,06	19	71,95	23,33	0,75	0,28
	0	0,10	10,5	93,85	0	0,90	0
	105	0,10	15,7	87,59	6,67	0,90	0,1944
	210	0,10	19,8	78,21	16,67	0,75	0,4667
Paracetamol 70 ppm	0	0,02	15,4	159,21	0	0,90	0
	105	0,02	15,7	149,85	5,88	0,90	0,0389
	210	0,02	15,7	140,49	11,76	0,75	0,0933
	0	0,06	5,8	159,21	0	0,90	0
	105	0,06	11	134,67	15,41	0,90	0,1167
	210	0,06	13,1	118,63	25,49	0,75	0,28
	0	0,10	27,5	159,21	0	0,90	0
	105	0,10	23,8	134,67	25	0,90	0,1944
	210	0,10	26,5	118,63	32,5	0,75	0,4667

A Tabela 1 mostra as porcentagens de remoção dos experimentos realizados. Há uma pequena variação do potencial ao longo do processo, o aumento do potencial pode ser devido a resistividade do eletrodo e a área de contato do eletrodo com o reator.

A Tabela 2, mostra os dados para o experimento realizado com o Diclofenaco Sódico:

Tabela 2: Teores de DQO e suas respectivas porcentagens de remoção em cada tempo de degradação do fármaco Diclofenaco Sódico. Em destaque os maiores índices de remoção.

Solução (ppm)	Tempo (min)	i (A)	Potencial (V)	DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Remoção DQO (%)	Volume (L)	q (A h L ⁻¹)
Diclofenaco 30 ppm	0	0,02	4,8	93,85	0	0,90	0
	105	0,02	7,6	62,57	33,33	0,90	0,0389
	210	0,02	8,10	31,28	66,67	0,75	0,0933
	0	0,06	28,5	84,46	0	0,90	0
	105	0,06	14,6	62,57	25,93	0,90	0,1167
	210	0,06	18,9	37,54	55,56	0,75	0,28
	0	0,10	10,7	84,46	0	0,90	0
	105	0,10	13,9	43,80	48,15	0,90	0,1944
	210	0,10	16,1	21,90	74,07	0,75	0,4667
Diclofenaco 50 ppm	0	0,02	11,7	172,06	0	0,90	0
	105	0,02	10,4	78,21	54,55	0,90	0,0389
	210	0,02	10,1	62,57	63,64	0,75	0,0933
	0	0,06	27,8	162,67	0	0,90	0
	105	0,06	23,8	84,46	48,04	0,90	0,1167
	210	0,06	25,5	37,54	76,92	0,75	0,28
	0	0,10	17,2	162,67	0	0,90	0
	105	0,10	16,9	93,85	42,31	0,90	0,1944
	210	0,10	17,8	31,28	80,77	0,75	0,4667
Diclofenaco 70 ppm	0	0,02	11,9	225,24	0	0,90	0
	105	0,02	11,6	103,23	54,17	0,90	0,0389
	210	0,02	11,9	68,82	69,45	0,75	0,0933
	0	0,06	29,9	225,24	0	0,90	0
	105	0,06	24,6	71,95	68,06	0,90	0,1167
	210	0,06	26,1	56,31	75	0,75	0,28
	0	0,10	27	225,239	0	0,90	0
	105	0,10	23,7	90,7213	59,72	0,90	0,1944
	210	0,10	26	59,4381	73,61	0,75	0,4667

Os resultados indicam significativa eficiência na remoção deste fármaco, índices de remoção acima de 70% podem ser observados.

O estudo manteve-se restrito ao monitoramento da degradação dos compostos orgânicos, análises detalhadas a respeito da identificação e toxicidade dos subprodutos em solução não foram realizadas.

3.1.3 Cromatografia Líquida de alta eficiência (CLAE)

A evolução dos cromatogramas obtidos por CLAE para as soluções dos fármacos são apresentadas abaixo:

Diclofenaco sódico

Uma curva de calibração com seis pontos num intervalo entre 20 – 80 mg dm³ de concentração para o diclofenaco foi preparada.

A curva de calibração para o diclofenaco e para as substâncias de referência foram determinados utilizando soluções padrão em água entre 20 e 80 mg dm³, foram utilizados 6 pontos para determinação da curva.

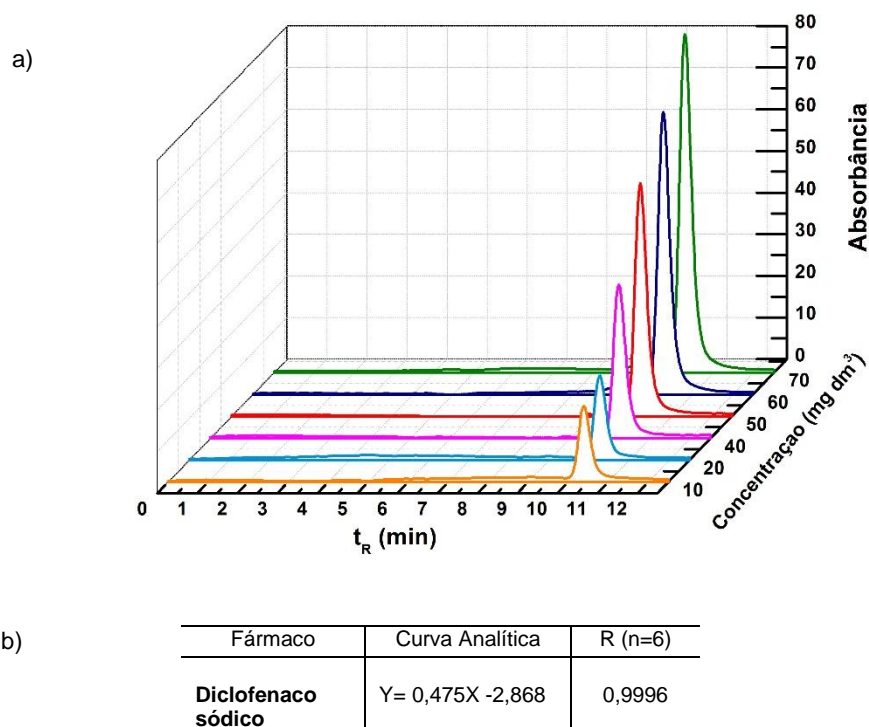


Figura 7: (a) cromatogramas de amostras de diclofenaco sódico padrão em concentrações diferentes. Utilizando 70% V (ACT + TFA (0,08%)):30% V(H₂O + TFA (0,1%)) como fase móvel. (b) Dados da curva analítica obtida para determinação da concentração do fármaco.

O cromatograma para o diclofenaco padrão (Figura 7) exibiu um pico bem definido de absorção, com tempo de retenção (t_R) de 10,5 min. Não foram observados outros picos senão o característico da substância, evidenciando a não hidrólise do fármaco no preparo da solução aquosa, picos em tempo de retenção maior também não foram observados. A intensidade de absorção foi o esperado, ou seja, mais intenso para soluções concentradas e menos intensos para as soluções diluídas. Não houve deformações do pico, nem alterações no tempo de retenção das respectivas soluções, credenciando o cromatograma para determinação da curva de calibração. A Figura 8 mostra o cromatograma realizado com solução de diclofenaco sódico após degradação.

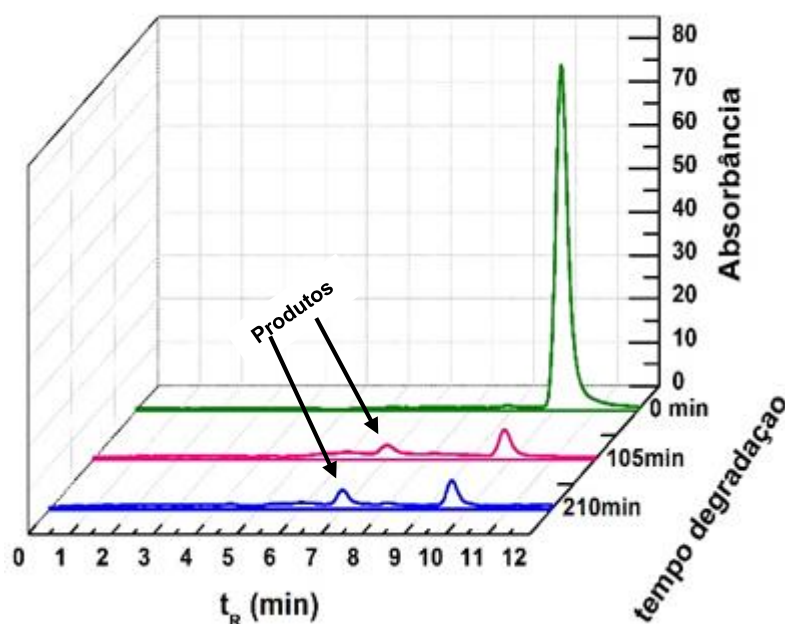


Figura 12: Variação do espectro de HPLC para as soluções em tempos predefinidos. Eletrólise do Diclofenaco Sódico utilizando eletrodo de Sb-SnO₂. C₀ = 50 mg dm⁻³, j = 15 mA / cm², Nafion como eletrólito.

No primeiro momento da reação há o aparecimento de um pequeno pico com menor tempo de retenção, o subproduto pode ser uma molécula mais polar que a molécula do fármaco de origem. Há a diminuição da concentração do fármaco original. A intensidade do novo pico aumenta com a extensão do tempo de reação, contudo comparando a absorbância do pico no tempo zero de degradação com os picos que surgiram ao longo da reação é perceptível a pequena quantidade do subproduto. Após a primeira metade do tempo de reação o pico correspondente ao diclofenaco aparentemente encontra-se estabilizado.

Observa-se comportamento muito semelhante nos espectros obtidos para outras concentrações da solução em diferentes densidades de corrente, dessa forma o subproduto gerado pode ser o mesmo.

Baseado na CLAE da solução, uma aparente estabilização nas concentrações do subproduto e do fármaco ocorre, não foi observada diminuição do pico gerado pelo subproduto ao longo da reação. Essas constâncias na intensidade do pico tanto do subproduto e como do fármaco sugerem reação e consequentemente degradação dos mesmos.

Zhao, X. et al²⁵ realizaram a oxidação de diclofenaco, utilizando eletrodo de DDB, com eletrólito de NaSO₄ 0,1M. Os autores identificaram intermediários já nas primeiras 2 horas de degradação, nas últimas 2 horas identificaram outros intermediários. Observaram que após 4 horas de reação praticamente todo diclofenaco havia sido

degradado, e os intermediários começavam a ser degradados. Obtiveram um comportamento de espectro de CLAE muito parecido com o do nosso estudo.

Com relação ao anodo utilizado neste trabalho, é possível supor a produção de intermediários durante a mineralização do diclofenaco sódico com base nos cromatogramas realizados. A identificação e separação destes subprodutos não foram realizadas, portanto não é possível afirmar se o novo pico se trata de um ou mais intermediários. No entanto, pode-se presumir que as características químicas são semelhantes. A análise na literatura demonstra que grande parte dos trabalhos reportados, relatam o surgimento de mais de um intermediário com propriedades muito semelhantes. Ao contrário do observado na literatura em nossos experimentos o aumento da densidade de corrente não acarretou aumento da eficiência e da velocidade da reação em todos os processos. As causas são bastantes variadas e podem ser devido a perda do óxido do anodo para o meio, a produção de grande quantidade de bolhas de gás dificultando a oxidação dos compostos, a desativação do eletrodo provocada pela corrente, etc.

Paracetamol

O cromatograma do paracetamol padrão exibiu pico de absorção com tempo de retenção (t_r) de 4 - 4,5 min, aparentemente não houve deslocamento no tempo de retenção do pico, foi utilizado reagentes na proporção de 80%V (ACT + TFA (0,08%)): 20% V (H_2O + TFA (0,1%)) respectivamente como fase móvel.

Picos referentes a intermediários formados pela hidrólise do fármaco no preparo da solução não foram observados. A intensidade de absorção foi o esperado, ou seja, mais intenso para soluções concentradas e menos intensos para soluções diluídas. Não houve deformações do pico, nem alterações no tempo de retenção, credenciando o cromatograma para determinação da curva de calibração.

A curva de calibração para o paracetamol foi obtida através do cromatograma das soluções aquosas preparadas com paracetamol padrão, no intervalo de concentrações entre 10 - 80 mg dm³, foram utilizados 6 pontos para determinação da curva.

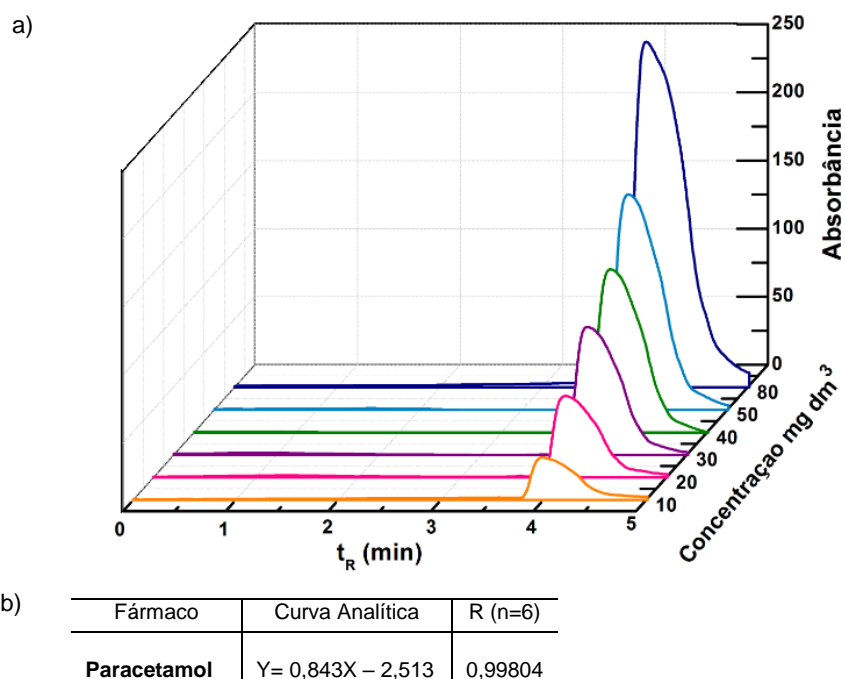


Figura 13: (a) cromatograma de amostras de Paracetamol padrão em concentrações diferentes. Utilizando 80% (ACT + TFA (0,08%)): 20% (H₂O + TFA (0,1%)) (V/V) como fase móvel. (b) Dados obtidos da curva analítica.

O cromatograma representativo para as soluções de paracetamol durante a eletrólise é mostrado abaixo:

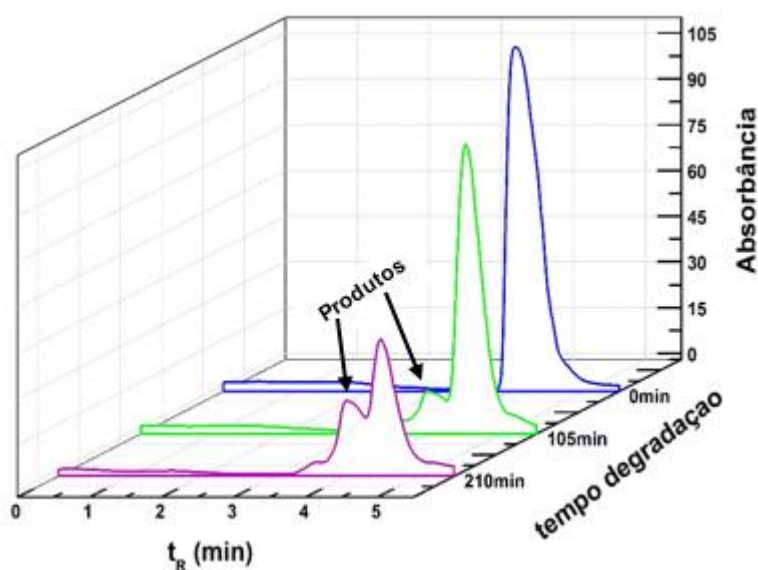


Figura 14: Comportamento do espectro de HPLC para soluções do fármaco Paracetamol em tempos de reação predefinidos. Eletrodo Sb-SnO₂. C₀ = 50 mg dm³, j = 15mA/cm², nafion como eletrólito.

A Figura 14, representa o comportamento do fármaco paracetamol durante a reação de degradação. Nota-se diminuição e afinamento do pico, o surgimento de um novo pico relaciona-se a geração de subproduto. Ao final da reação observa-se aumento da concentração do subproduto e o consumo significativo do fármaco. Pode-se supor

que as características químicas do subproduto se assemelham ao fármaco de origem, devido ao tempo de retenção muito semelhante.

O comportamento do fármaco durante as demais eletrólises mostra diminuições do pico de origem, assim como a geração de subprodutos. Quando submetido a maior densidade de corrente ocorreu a diminuição e estabilização dos picos referentes ao subproduto e ao fármaco respectivamente.

Estes resultados sugerem que os subprodutos foram produzidos no momento inicial da reação, e podem ter sido degradados com a extensão do processo. Não foi possível concluir com exatidão se ocorreu estabilização na concentração do fármaco ou do subproduto gerado em algum momento da reação, e nem se o subproduto se trata de um ou mais compostos.

A diferenciação na densidade de corrente e na concentração da solução pode não diferir no subproduto gerado, mas altera a intensidade da sua produção e o índice de remoção. Aparentemente em densidades mais baixas o subproduto gerado é menos degradado. A velocidade de degradação do fármaco aumenta ao longo do processo.

Andreozzi, R. et al.²⁹ realizou a oxidação do paracetamol por dois sistemas ozonização e por $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, em soluções aquosas. Ambos os sistemas de oxidação são capazes de destruir o anel aromático do substrato. Os autores relataram a formação de produtos e intermediários nos dois sistemas. Destacaram o baixo grau de mineralização, com melhora nestes índices com adição de H_2O_2 .

O espectro da solução de paracetamol não permite concluir se ocorre estabilização da concentração de reagentes e produtos após transcorridos o tempo total estipulado para a degradação ou se a mineralização total do fármaco não foi atingida. Contudo é perceptível e coerente afirmar que houve expressiva diminuição das intensidades dos picos tanto do fármaco como do subproduto, sugerindo que as degradações de ambos ocorrem.

Com relação ao decaimento da concentração da amostra em função do tempo, a Figura 15 ilustra este comportamento para as soluções.

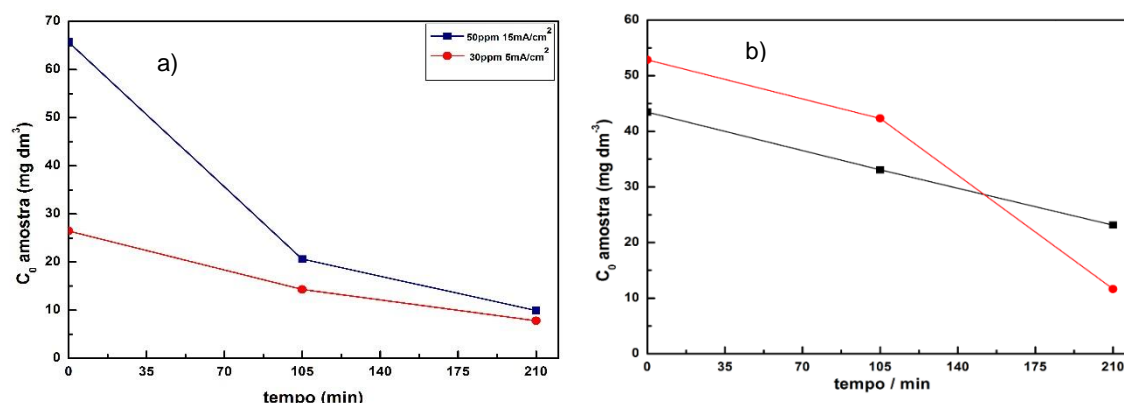


Figura 15: Relação entre a concentração inicial da amostra, obtida através da área do pico CLAE em função do tempo de eletrólise. a) Diclofenaco sódico, $C_0 = 30$ e 50 mg dm^{-3} ; $j = 5$ e 15 mA cm^{-2} respectivamente. b) Paracetamol, $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$ (preto) e 50 mg dm^{-3} (vermelho), $j = 15 \text{ mA cm}^{-2}$.

A velocidade da degradação na primeira metade do processo é bem mais acentuada do que na metade final para o diclofenaco sódico (Gráfico a). A menor intensidade na parte final da reação pode estar relacionada ao surgimento de subprodutos mais resistentes ao processo, a degradação simultânea do fármaco e do subproduto ou a competição com a reação paralela RDO. No caso do paracetamol (gráfico b) a velocidade da reação é linear em alguns casos, em outros a velocidade é mais pronunciada na metade final do processo. A maior intensidade na parte final pode estar relacionada a eficiência da corrente, ao tempo de degradação requerido pela molécula. A eficiência na degradação do fármaco diclofenaco sódico apresentou índices de remoção mais pronunciados do que para o fármaco paracetamol.

Com relação ao processo de oxidação eletroquímica ao qual os fármacos estão submetidos, o processo com anodos de Sb-SnO_2 apresenta resultados variados de acordo com o fármaco, no entanto os índices resultantes da remoção são bastante promissores.

Segundo Da Silva, L. M. et al⁸ e em acordo com a literatura³⁰ a reação de oxidação entre um composto orgânico genérico (R) e OH^\bullet pode ocorrer por diferentes mecanismos:

- (I) Adição de radical ($R + \text{OH}^\bullet \rightarrow R\text{OH}$);
- (II) Abstração de hidrogênio ($R + \text{OH}^\bullet \rightarrow R^\bullet + \text{H}_2\text{O}$) e
- (III) A transferência de elétrons ($R^{n-} + \text{OH}^\bullet \rightarrow R^{n-1-} + \text{OH}^-$).

A atividade eletrolítica dos radicais hidroxila para a oxidação de compostos orgânicos está fortemente ligada à sua interação com a superfície do anodo³¹. Como regra geral, quanto mais fraca é a interação, menor é a atividade eletroquímica para a RDO e, melhor é o desempenho do material de eletrodo para os POAes. No caso do

presente trabalho, o anodo adotado é considerado material não ativo, ou seja, possui uma fraca interação com o radical hidroxila e dessa forma privilegia a reação de oxidação eletroquímica do composto orgânico.

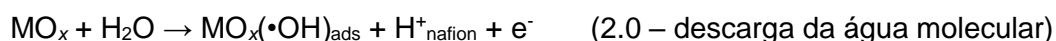
Anodos mais utilizados para POAEs estão, em ordem de execução: BDD \geq Sb-SnO₂ > PbO₂ > Pt > IrO₂ -TA₂O₅ \geq RuO₂ -TiO₂⁸.

Anodos para processos de combustão eletroquímicas devem apresentar um sobrepotencial elevado para a RDO, reação que ocorre paralelamente, afim de aumentar a taxa da reação de combustão.³² A composição e a estrutura dos revestimentos de superfície do eletrodo são as principais propriedades que afetam as características eletrocatalíticas e a estabilidade dos eletrodos³³.

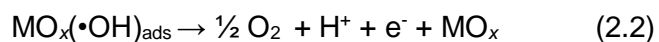
Comninellis tem investigado diferentes materiais para anodo, como por exemplo, Pt, Ti/IrO₂ e Ti/SnO₂ para a conversão/combustão de vários poluentes orgânicos. Dependendo da natureza do material do eletrodo a oxidação seletiva (para eletrodos ativos) ou combustão (para eletrodos não ativos) podem ocorrer. O eletrodo de Ti/SnO₂ tem sido considerado um eletrodo não ativo desde que o Sn(IV) seja o maior estado de oxidação³⁴.

A performance do eletrodo SnO₂ dopado acredita-se ser superior a Pt, grafite, PbO₂, e qualquer outro eletrodo comum, devido a sua alta eficiência de corrente e porque as reações de oxidação deste eletrodo não são muito seletivas, o que possibilita a sua aplicação a uma variedade de diferentes águas residuais³⁴.

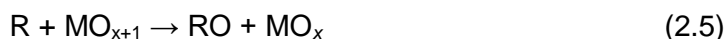
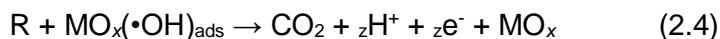
Comninellis et al³¹ apresenta proposta para o mecanismo da oxidação eletroquímica, a utilizando como fundamental no tratamento de águas residuais. De acordo com este mecanismo a oxidação eletroquímica e a conversão dos produtos orgânicos ocorre no anodo de óxido metálico (MO_x). A água em meio ácido ou básico é descarregada no anodo para produzir o radical hidroxila, o processo de degradação só ocorre pela ação deste radical (HO•). Este processo pode ser esquematizado pelo seguinte mecanismo:



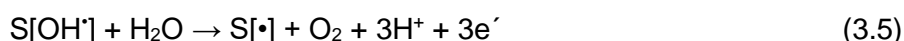
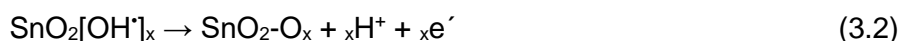
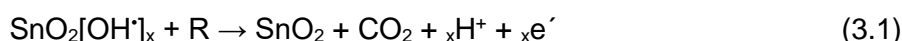
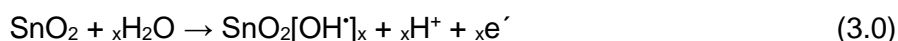
Na ausência de quaisquer compostos orgânicos oxidáveis, o oxigênio ativo Fisissorvido e Quimissorvido produzem O₂.



Na presença de compostos orgânicos oxidáveis, acredita-se que o oxigênio ativo Fisissorvido ($\bullet\text{OH}$) causaria predominantemente a combustão completa de compostos orgânicos. E o oxigênio ativo quimissorvido ($\text{MO}_x + 1$) participaria na formação de produtos de oxidação seletiva.



O mecanismo para a oxidação indireta de poluentes orgânicos em alto potencial proposto por Johnson et al^{35; 36; 37} é baseada em intermediários da RDO, envolvendo a transferência anódica de oxigênio a partir da água para o composto orgânico via radical hidroxila adsorvido, gerado pela descarga da água. O radical $\text{OH}\bullet$ adsorvido na superfície do anodo de óxido metálico reage facilmente tanto com substratos orgânicos perto da superfície do anodo, como com o próprio óxido de metal, para formar o peróxido de metal. O mecanismo adaptado para o óxido de SnO_2 é apresentado abaixo:



Onde:

S representa os locais da superfície para adsorção das espécies $\text{OH}\bullet$;

RO representa produtos da oxidação incompleta.

Na superfície do anodo é considerada a presença de dois estados diferentes de “oxigênios ativos”, os adsorvidos fisicamente (radicais hidroxila $\text{OH}\bullet$) e os adsorvidos quimicamente (oxigênio na rede cristalina do óxido $\text{SnO}_2\text{-O}_x$), Equação 2.3. A etapa de descarga da água (Eq. 3.0) é irreversível (cineticamente controlada) e, portanto, não afetada pela transferência de massa. Contrariamente, dependendo das condições de eletrólise, a reação de oxidação de compostos orgânicos que ocorre em regiões ativas da superfície porosa do anodo (Eq. 2.4) é controlada pela transferência de massa quando a corrente limite é excedida numa dada condição hidrodinâmica^{38; 39}.

O tratamento teórico para o POAE o qual é um processo de combustão eletroquímica indireta é comumente desenvolvido assumindo-se que a reação eletroquímica ocorre na corrente limite, é considerado o total esgotamento da espécie eletroquimicamente ativa na interface eletrodo/solução. O POAE ocorre como reação

paralela ao processo da RDO. Assim, o modelo cinético obtido poderá ser aplicado para casos intermediários que englobam tanto o controle puramente difusional quanto o controle misto (cinético-difusional).

3.2 Expressão para a Cinética de Degradação Controlada por Transporte de Massa Difusional em Camada Estagnada

A principal característica da oxidação eletroquímica de compostos orgânicos em um reator filtro-prensa EPS, é que a eletrólise ocorre apenas na região interfacial trifásica EPS/solução/eletrodo. Permitindo o transporte eficaz dos prótons gerados (H_3O^+) sobre a superfície do anodo através da membrana EPS (por exemplo, Nafion[®] Dupont) em direção ao catodo e a condução eletrônica entre os sítios ativos na superfície e os coletores de corrente⁸. No presente caso a oxidação dos fármacos ("R") ocorre por meio de radicais hidroxilas $\text{OH}^\bullet_{(\text{ads})}$ formados durante a reação de descarga da água, a hidroxila também pode seguir para o desprendimento de oxigênio (RDO) que é a reação paralela.

Para uma dada corrente de eletrólise existirá uma cobertura superficial θ_{OH} estacionária. Na presença do composto orgânico "R" ocorrerá que parte da cobertura θ_{OH} irá ser deslocada para a reação química de degradação (RQD), reduzindo a eficiência de corrente para a RDO ($\Phi_{\text{RDO}} = i_{\text{RDO}} / (i_{\text{RDO}} + i_{\text{RQD}})$).

Dois casos limites para a degradação podem ser citados: (i) se a corrente " i " for muito baixa e, ou a concentração da espécie "R" for muito elevada, o processo global pode ser controlado pela reação química na interface ($\text{R} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{produtos}$); (ii) se a corrente de eletrólise for elevada (altas coberturas superficiais pelo OH^\bullet), ou se a concentração de "R" for baixa, o processo da degradação pode ser de controle difusional (transporte da espécie R do seio da solução até a superfície do eletrodo).

É possível assumir que para uma dada corrente de eletrólise aplicada a estrutura da camada difusional, no caso limite (ii), é estacionária e de espessura média (δ), importante mencionar que no presente caso a espessura média da camada difusional de Nernst é governada pelo intenso processo de desprendimento de bolhas (RDO) e pela rugosidade superficial.

A proposta da expressão para a cinética de degradação realizada por Gonçalves, I.C (2012), foi baseada e em acordo com a Lei de Fick segundo a qual o fluxo da espécie "R" através da camada difusional é dada por:

$$J_R = -D_R \frac{d[R]}{dx} \quad (4)$$

Onde D_R é o coeficiente de difusão da espécie "R".

Assumindo-se um gradiente de concentração linear (tratamento idealizado de Nernst):

$$\frac{d[R]}{dx} = \frac{\Delta[R]}{\Delta x} \equiv \frac{\Delta[R]}{\langle \delta \rangle} \quad (5)$$

Onde $\langle \delta \rangle$ é a espessura média da camada difusional na presença da RDO.

Relacionando (4) e (5) tem-se

$$J_R = \frac{D_R}{\langle \delta \rangle} ([R]_R - [R]_L) \quad (6)$$

Onde $[R]_R$ e $[R]_L$ são as concentrações de “R” superficial e no seio da solução, respectivamente.

O “coeficiente de transporte de massa” definido como:

$$K_{TM} = \frac{D_R}{\langle \delta \rangle} \quad (7)$$

Relacionando (6) com (7)

$$J_R = K_{TM} ([R]_R - [R]_L) \quad (8)$$

Assumindo a reação entre as espécies $\text{OH}\cdot$ e “R” seja descrita por um processo superficial de pseudo-primeira ordem em relação à espécie “R” (assumindo a concentração do radical $\text{OH}\cdot_{\text{ads}}$ sobre a superfície do eletrodo está em excesso, comparado ao poluente alvo, portanto em uma dada condição galvanostática pode-se assumir que a concentração do agente oxidante é invariante com o tempo de eletrólise). A velocidade da reação vinculada ao POAE é dada pela seguinte expressão:

$$v_R = \frac{d[R]_R}{A dt} = K_s^* [R]_s \quad (9)$$

Onde $K_s^* = K[\text{OH}\cdot_{\text{ads}}]$ é a constante cinética da reação superficial que resulta na degradação da espécie “R” e A é a área ativa por unidade de volume $\left(A = \frac{A_G}{V_R}\right)$ para o POAE coberta pelo $\text{OH}\cdot$. Para um dado valor da corrente aplicada no modo amperométrico, o estado estacionário onde a taxa de remoção de “R” pela reação superficial com o radical hidroxila é igual a velocidade na qual a espécie “R” é transportada por difusão convectiva do seio da solução para a superfície do anodo.

Em analogia aos estudos de reações heterogêneas catalisadas por superfícies porosas, foi proposto para a condição do estado estacionário no processo eletroquímico o seguinte:

$$\frac{K_s^*[R]_s}{A} = K_{TM}([R]_l - [R]_s) \quad (10)$$

Isolando $[R]_s$, tem-se

$$[R]_s = \frac{[R]_l K_{TM} A}{(K_s^* + K_{TM} A)} \quad (11)$$

Combinando a equação (9) e (11) tem-se a expressão

$$-\frac{d[R]_l}{dt} = K_s^* \left[\frac{K_{TM} A}{K_s^* + K_{TM} A} \right] \cdot [R]_l \quad (12)$$

A cinética do POAE fica representada apenas pelas concentrações do seio da solução. A constante aparente global para a reação de degradação via POAE é definida como:

$$K_{ap}^* = \frac{K_s^* K_{TM} A}{(K_s^* + K_{TM} A)} \quad (13)$$

A análise da equação (13) revela para o caso limite onde $K_s^* \gg K_{TM}$ e é denotado como $K_{ap}^* = K_{TM} \cdot A$. Para este caso limite tem-se que a constante aparente global é representativa apenas do controle puramente difusional. Sendo as premissas aqui consideradas válidas apenas para o caso limite (ii) mencionado anteriormente

A integração da equação (12) resulta na expressão:

$$\ln \left(\frac{[R]}{[R]_0} \right) = -K_{TM} A t \quad (14)$$

A racionalização do tratamento teórico apresentado acima permite inferir que o controle misto (cinético + difusional) não pode ser diferenciado do caso limite representado pela equação 14, ou seja, do controle puramente difusional comumente descrito na literatura.^{38; 39; 40; 41; 42 43; 44}

Visto que os valores de k_s^* para uma vasta gama de reações entre compostos orgânicos e os radicais hidroxilas são da ordem de $10^9 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$,³¹ pode-se propor que o processo da degradação objeto do presente estudo é, de fato, controlado pela difusão convectiva tendo-se em vista que a ordem de grandeza entre a constante cinética da reação superficial do POAE e do coeficiente de transporte de massa ordinário é muito distinta.

3.3 Análise da Cinética do Processo Eletroquímico de Degradação

A técnica de cromatografia líquida de alta eficiência foi utilizada para obtenção das concentrações das soluções dos fármacos submetidos a eletrólise. As curvas foram monitoradas para obtenção de curvas experimentais representativas do processo cinético de degradação que são apresentadas nas Figuras 16 e 17.

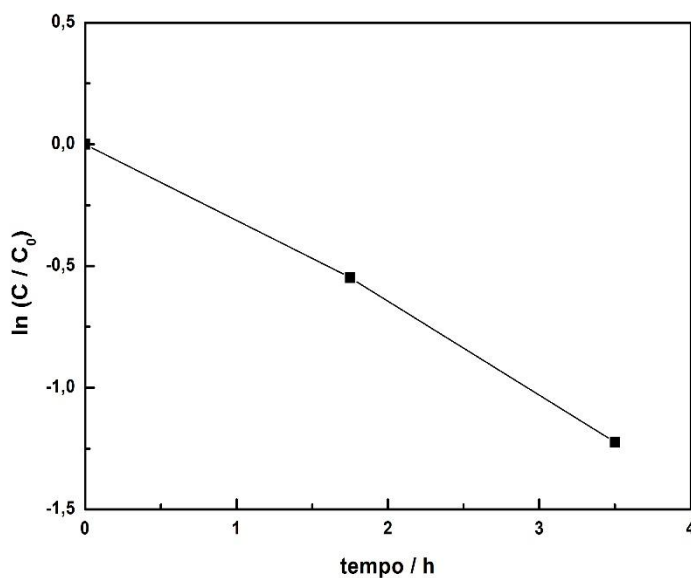


Figura 16: Perfil cinético de pseudo-primeira ordem referente ao processo de degradação do fármaco diclofenaco sódico. $C_0 = 30 \text{ mg L}^{-1}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$. $T = 25^\circ\text{C}$. $V_T = 90 \text{ cm}^3$.

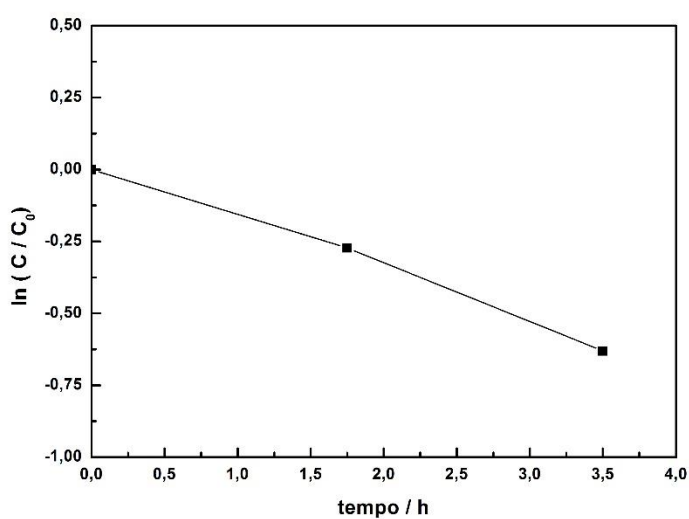


Figura 17: Gráfico representativo para o perfil cinético de pseudo-primeira ordem referente ao processo de degradação do fármaco paracetamol. $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$, $j = 5 \text{ mA cm}^{-2}$. $T = 25^\circ\text{C}$. $V_T = 90 \text{ cm}^3$.

A partir das Figuras 16 e 17, verifica-se que o processo de degradação é controlado pelo transporte de massa como previsto pela equação (14). A oxidação dos grupos não é complexa, pois além de depender do tempo de eletrólise, depende da natureza dos subprodutos do processo de degradação, indicando que a constante cinética aparente (k_{ap}) é caracterizada por variações em D decorrentes da fragmentação molecular e $\langle \delta \rangle$ oriundos da turbulência induzida pela RDO.

De acordo com a literatura^{38; 39} deduções teóricas foram apresentadas para um processo eletroquímico limitado pelo transporte de massa considerando a superfície do eletrodo perfeitamente plana e a não turbulências provocadas pelo desprendimento de gases, ou seja, δ neste caso é fixa. Contudo, as curvas cinéticas obtidas para a degradação das soluções de fármacos apresentadas nas Figuras 16 e 17 revelam que o processo eletroquímico é limitado pelo transporte de massa mesmo não contemplando os critérios idealizados na literatura. Os valores de K_{ap} , K_{TM} para o processo de remoção dos fármacos nas soluções em função do tempo de eletrólise são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de K_{ap} , K_{TM} para o processo de degradação em função do tempo de eletrólise, em diferentes concentrações das soluções e densidades de corrente.

Eletrodo	Fármaco	Concentração (mg L ⁻¹)	K_{ap1} / h^{-1}	$K_{TM-1} / m s^{-1}$
Sb-SnO ₂	Diclofenaco sódico	30	0,294	0,06615
		50	0,4189	0,09425
		70	0,603	0,1357
	Paracetamol	30	0,180	0,0405
		50	0,433	0,0974
		70	0,15849	0,03566

A Tabela 3 mostra que na maior parte dos casos e principalmente para o diclofenaco sódico a constante cinética aparente do processo de degradação aumenta com a concentração da solução, revelando que este aumento é independente da presença e da concentração de Sb no filme de SnO₂, ou seja, neste caso, não depende da composição do filme. Isto era esperado visto que o processo de degradação é controlado pelo transporte de massa e não pela cinética de reação que depende da natureza do material eletroquímico.

A variação de k_{ap} acarreta variação de k_{TM} . Esta variação em k_{TM} pode ser atribuída ao aumento do coeficiente difusional (D) dos subprodutos de degradação $k_{TM} = \frac{D_R}{\langle \delta \rangle}$, ou seja, a medida em que ocorre a eletrólise das soluções de fármacos as moléculas são gradualmente fragmentadas através do processo oxidativo radicalar que ocorre no interior do MEA. Assim, esse contínuo processo de fragmentação resulta em subprodutos cada vez menores ocasionando no aumento de D ; que por sua vez reflete na taxa de reposição do composto a ser oxidado nos sítios ativos situados no interior do MEA.

3.4 Avaliação da Durabilidade do Anodo Durante o Processo da Degradação dos fármacos – Grau de instabilidade

Para Da Silva, L.M. et al.⁴⁵ para os processos eletródico, como a RDO, a atividade eletrocatalítica do material do eletrodo constituído de óxidos condutores, os chamados ADEs, podem ser melhorada controlando os parâmetros de preparação do eletrodo e a seleção apropriada do componentes dos óxidos.

Para Kong, J.T. et al.⁴⁶ eletrodos de SnO_2 são comparados a eletrodos como o PbO_2 apresentando reatividades semelhantes para oxidação de produtos orgânicos. A atividade eletrocatalítica, a estabilidade química e mecânica do eletrodo de SnO_2 pode ser melhorada com o uso de dopantes.^{8;9}

A Figura 18 mostra o comportamento do potencial da célula E durante a eletrólise de soluções contendo fármacos em função do tempo. A dependência do potencial da célula, E , com o tempo de eletrólise foi utilizado para verificar a estabilidade do anodo quando aplicado na eletrólise das soluções.

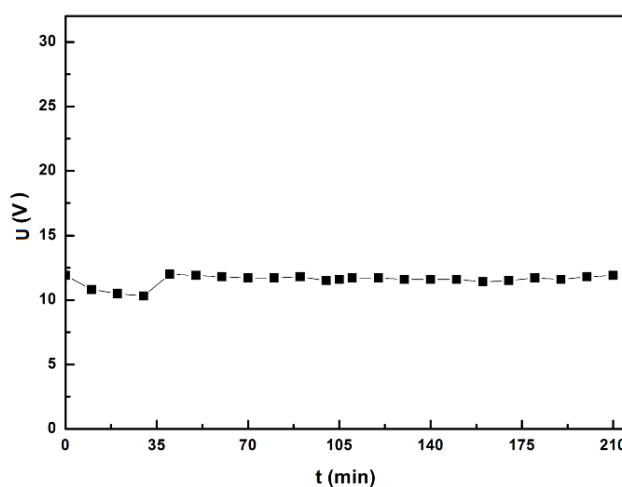


Figura 18: Dependência do potencial do eletrodo com o tempo de eletrólise das soluções contendo fármacos diclofenaco sódico. $j_{ap} = 25 \text{ mA cm}^{-2}$; $C_0 = 30 \text{ mg dm}^{-3}$; $T = 25^\circ\text{C}$.

A figura 16 representa o comportamento do potencial do eletrodo durante um ensaio de degradação com duração de 210 min, o potencial do eletrodo é praticamente constante e nenhum aumento brusco do potencial (caracterização da desativação do eletrodo) pode ser percebido.

A desativação do eletrodo pode ser causada pelos seguintes processos: (I) a passivação do metal base; (II) consumo da camada de óxido; (III) desprendimento da camada de óxido; (IV) desgaste mecânico e (V) mecanismo misto⁴⁸. A passivação é o mecanismo de desativação mais frequente que ocorre em células que operam em altas densidades de corrente. A curva potencial x tempo obtida aplicando-se densidade de corrente constante, aumenta lentamente devido ao desprendimento de bolhas de gás na superfície do eletrodo. A desativação do eletrodo começa a partir do aumento brusco do potencial até um valor bastante elevado⁴⁷.

As imagens de MEV referente ao eletrodo após ser submetido ao processo de degradação dos fármacos (~ 28 h de uso), efetuou-se uma análise morfológica da superfície do mesmo. Nota-se que a superfície apresenta menor relevo, há modificações na estrutura de alguns cristais na superfície, possivelmente alguns cristalitos superficiais poderão ter-se desprendido durante os primeiros ensaios.

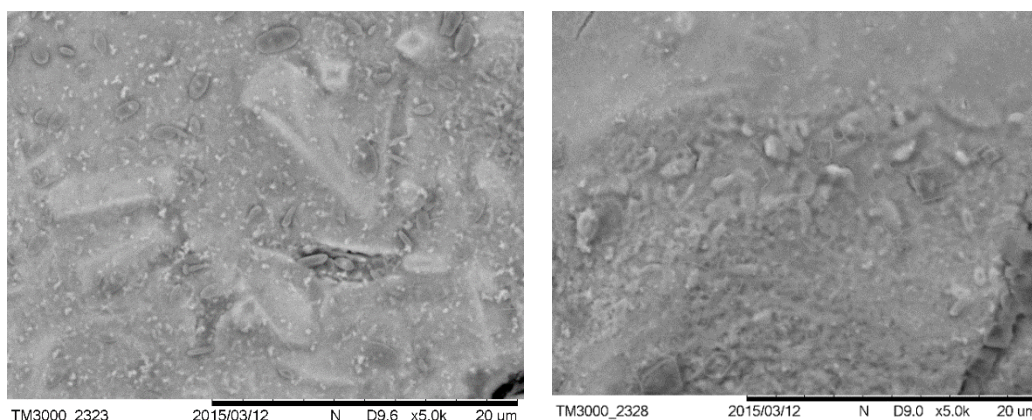


Figura 19. Imagens de MEV do anodo de SnO_2 dopado com Sb após 28 h de reações de degradação em diferentes densidades de corrente. $j = 5, 15$ e 25 mA cm^{-2} ; $T = 298 \text{ K}$. Em destaque os cristais na superfície do filme após as degradações.

Estas modificações e perdas da superfície podem ter ocorrido principalmente devido a ação das tensões aplicadas ao anodo, necessárias para que o conjunto eletrodo-membrana (MEA) na condição de “zero-gap” possa ter adequado funcionamento, não sendo atribuído ao processo de eletrólise. Sabe-se que o desprendimento do filme ocorre apenas nos pontos que entram em contato íntimo com

o EPS⁵³. Contudo, o fato de existir perda do filme em alguns casos não compromete o sistema já que isto só ocorre quando o sistema é desmontado.

Não foram identificados perda total do revestimento no eletrodo utilizado em nossos estudos, contrariando alguns resultados obtidos na literatura, como Seo, M. et al⁵⁴ utilizando eletrodo de Sb-SnO₂ em substratos metálicos (aço inoxidável ASTM 430 e 316, alumínio) preparados por técnica de sol-gel e revestimento por imersão, assumiram que o filme do óxido combina fracamente com o substrato de aço inoxidável, devido as esfoliações obtidas após eletrólise da água. O aspecto morfológico de barro rachado, facilita a difusão do eletrólito dentro do substrato, acelerando a formação do óxido do substrato e formando uma camada passiva reduzindo a condutividade e acelerando a descamação do filme de Sb-SnO₂⁵⁵, as rachaduras na superfície como facilitador para a erosão do revestimento, assim como o aumento do pH que pode provocar a corrosão do estanho.⁵⁶ A configuração de célula e eletrólito adotado em nosso trabalho, podem ser a causa para os nossos resultados contrariarem estudos reportados da literatura, não foi identificado a total descamação do revestimento no suporte de aço ASTM 316, nem formação de camada de óxido resistiva. Houve descamação nos pontos de contato íntimo com o EPS e como já citado, ocorreram modificações na estrutura de alguns cristais com diminuição do relevo da superfície.

A figura 20 apresenta a curva voltamétrica após os ensaios de degradação dos fármacos pelo eletrodo de Sb-SnO₂ (~ 28h).

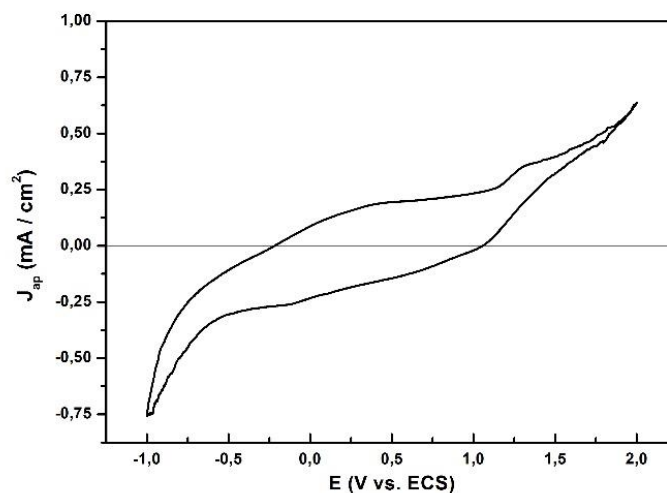


Figura 20: Curva voltamétrica obtido para os eletrodos de Sb-SnO₂ após vários processos de degradação. $V = 50 \text{ mV s}^{-1}$; $T = 298 \text{ K}$, $t = 28 \text{ h}$.

A curva voltamétrica mostra atividade do eletrodo, apresentando um perfil característico de um processo redox superficial indicando que uma parcela da camada superficial do filme ainda não foi desativada. Tal resultado é consistente com a presente

configuração da célula e com um mecanismo de desativação final do eletrodo em função da formação gradual de uma camada não condutora oriunda da variação estequiométrica do óxido de estanho.

Estudos realizados em trabalhos anteriores por Gonçalves I.C. et al (2014) e Da Silva et al (2014) utilizando eletrodos de dióxido de estanho dopado com diferentes porcentagens de antimônio, apontam algumas causas para a possível desativação do eletrodo, dentre elas a variação gradual da estequiometria da superfície do óxido causado pela introdução de oxigênio em sua estrutura conduzindo a formação de uma camada não condutora⁵⁷ e a perda seletiva do dopante ao longo do tempo de eletrólise.

3.5 Análise do Consumo Energético para a Degradação Baseado na Energia Elétrica por Ordem

De acordo com o relato técnico apresentado pela IUPAC em 2001⁵⁰, as figuras de mérito para o desenvolvimento técnico e aplicação de tecnologias de oxidação avançada é recomendado com base no consumo de energia elétrica em dois regimes cinéticos: ordem zero e primeira ordem.

Embora a remoção de poluentes orgânicos através de processo de oxidação avançada possa ser complexa, a cinética total ou a taxa de remoção de um contaminante específico pode muitas vezes ser descrita fenomenologicamente por expressões cinéticas simples que apresentam ordem zero ou primeira ordem em relação ao contaminante orgânico.

Para o caso especial em que a remoção de poluentes segue um modelo de pseudo-primeira ordem a quantidade de energia elétrica necessária para provocar uma redução de uma ordem de magnitude na concentração do poluente é independente da concentração inicial. Portanto, a figura de mérito definida como energia elétrica por ordem (E_{EO}), expressa em $W \cdot h \cdot m^{-3} \cdot ordem^{-1}$, pode ser calculada para o caso de um processo de primeira ordem global efetuado numa operação de batelada através da seguinte relação⁵⁰:

$$E_{EO} = \frac{P_t}{V \log \left(\frac{C_i}{C_f} \right)} \quad (16)$$

Onde: $P = (I \cdot U)$ é a potência (W) dissipada pelo reator eletroquímico e V é o volume de solução tratada (m^3), enquanto C_i e C_f são as concentrações inicial e final do poluente, respectivamente. Considerando-se a expressão cinética de pseudo-primeira ordem (equação (14)), a E_{EO} pode ser calculada mediante uso da seguinte expressão:

$$E_{EO} = \frac{2,302 P}{K_{ap} \cdot V} \quad (17)$$

Onde k_{ap} (h^{-1}) é a constante cinética de pseudo-primeira ordem.

A Tabela 4 apresenta os valores de E_{EO} obtidos para o eletrodo Sb-SnO₂ após 210 min de eletrólise para diferentes concentrações dos fármacos, um volume de 90,0 cm³ ($9,0 \times 10^{-2} \text{ m}^3$) de solução tratada.

Tabela 4. Valores de EEO para o processo de degradação dos fármacos em função da concentração da solução.

Eletrodo	Fármaco	Concentração mg L ⁻¹	E _{EO} kW h m ⁻³ ordem ⁻¹
Sb-SnO ₂	Diclofenaco sódico	30	34,45
		50	37,37
		70	29,78
	Paracetamol	30	55,42
		50	41,11
		70	112,32

De acordo com os dados apresentados pela Tabela o consumo de energia elétrica por ordem para o processo de combustão eletroquímica dos fármacos apresenta valores de E_{EO} no intervalo de 34,45 – 112,32 kW h m⁻³ ordem⁻¹.

De acordo com a literatura^{51; 52} a degradação de poluentes orgânicos recalcitrantes empregando-se o processo oxidativo avançado UV/H₂O₂ pode variar no intervalo de 0,4 - 350 kW h m⁻³ ordem⁻¹. A análise comparativa com o presente estudo envolvendo o processo da oxidação eletroquímica revela que a presente tecnologia é bastante atrativa tendo como diretriz os custos associados à energia elétrica requerida no processo. Importante ressaltar que o único reagente do sistema eletroquímico é o elétron e a água destilada.

4. Conclusões

A eletrólise de soluções contendo os fármacos paracetamol e diclofenaco sódico utilizando anodos de Sb-SnO₂ em reator do tipo filtro prensa na condição de “zero-gap” resultou em acentuado índice de degradação.

O processo de degradação foi determinado como pseudo-primeira ordem, isto é, o processo de remoção do fármaco é limitado pelo transporte de massa do composto até os sítios eletroquimicamente ativos localizados na superfície do anodo, com radicais hidroxilas em excesso.

De acordo com a análise dos dados da CLAE o processo de degradação eletroquímico ocorre e gera subprodutos em menores concentrações, que ao longo do processo aparentemente, sofrem degradação.

A análise das curvas de E vs. t apontam que o processo de desativação dos anodos de Sb-SnO₂ durante a eletrólise das soluções contendo os fármacos ocorre de maneira gradativa e sem mudanças bruscas do potencial, sendo influenciado pelas propriedades adsorptivas do radical OH• na superfície anódica. Uma pequena variação entre os graus de instabilidade do eletrodo foi verificada. O aumento da densidade de corrente não acarretou melhora no processo de degradação.

Referências

- 1 KLAVARIOTI, M.; MANTZAVINOS, D.; KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. **Environment International**, v. 35, n. 2, p. 402-417, 2009. ISSN 0160-4120. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412008001268> >.
- 2 BRILLAS, E. et al. Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes. **Chemosphere**, v. 79, n. 6, p. 605-612, 2010. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653510002614> >.
- 3 CHEN, H.-C.; WANG, P.-L.; DING, W.-H. Using liquid chromatography–ion trap mass spectrometry to determine pharmaceutical residues in Taiwanese rivers and wastewaters. **Chemosphere**, v. 72, n. 6, p. 863-869, 2008. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653508004657> >.
- 4 DALMÁZIO, I.; ALVES, T. M. A.; AUGUSTI, R. An appraisal on the degradation of paracetamol by TiO₂/UV system in aqueous medium: product identification by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 19, p. 81-88, 2008. ISSN 0103-5053. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532008000100013&nrm=iso >.
- 5 DE LUNA, M. D. G. et al. Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 217–218, n. 0, p. 200-207, 2012. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389412002865> >.
- 6 FENG, L. et al. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, n. 0, p. 944-964, 2013. ISSN 1385-8947. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894713006815> >.
- 7 TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, n. 70, p. 24-35, 2006. ISSN 2316-9036.
- 8 DA SILVA, L. M. et al. Application of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ for the electrochemical oxidation of Cibacron Marine FG using an SPE filter-press reactor. **Electrochimica Acta**, v. 146, n. 0, p. 714-732, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861401888X> >.

- 9 GONÇALVES, I. C. et al. Fabrication and characterization of oxide fine-mesh electrodes composed of Sb-SnO₂ and study of oxygen evolution from the electrolysis of electrolyte-free water in a solid polymer electrolyte filter-press cell: Possibilities for the combustion of organic pollutants. **Electrochimica Acta**, v. 121, n. 0, p. 1-14, 2014. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613025723> >.
- 10 DA SILVA, L. M. et al. Characterisation of a laboratory electrochemical ozonation system and its application in advanced oxidation processes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 5, p. 523-530, 2006. ISSN 0021-891X.
- 11 COSTA, F. R.; DA SILVA, L. M. Fabrication and characterization of a porous gas-evolving anode constituted of lead dioxide microfibers electroformed on a carbon cloth substrate. **Electrochimica Acta**, v. 70, n. 0, p. 365-374, 2012. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612004410> >.
- 12 EATON, A. D. et al. **Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater**. American Public Health Association, 2005. ISBN 9780875530475. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=buTn1rmfSI4C> >.
- 13 DE LUNA, M. D. et al. Kinetics of acetaminophen degradation by Fenton oxidation in a fluidized-bed reactor. **Chemosphere**, v. 90, n. 4, p. 1444-8, Jan 2013. ISSN 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking).
- 14 WATERSTON, K. et al. Electrochemical waste water treatment: Electrooxidation of acetaminophen. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 36, n. 2, p. 227-232, 2006/02/01 2006. ISSN 0021-891X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-005-9049-z> >.
- 15 ARREDONDO VALDEZ, H. C. et al. Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃. **Chemosphere**, v. 89, n. 10, p. 1195-1201, 2012. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512009198> >.
- 16 DA SILVA ROCHA, R. Estudo da degradação eletroquímica do diclofenaco sódico. 2007.
- 17 ZHANG, H. et al. Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method. **Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering**, v. 4, n. 5, p. 568-573, 2009. ISSN 1932-2143. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1002/apj.286> >.
- 18 MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, p. 188-197, 2009. ISSN 0100-4042.

- 19 COSTA, F. R.; FRANCO, D. V.; DA SILVA, L. M. Electrochemical impedance spectroscopy study of the oxygen evolution reaction on a gas-evolving anode composed of lead dioxide microfibers. **Electrochimica Acta**, v. 90, n. 0, p. 332-343, 2013. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612020026> >.
- 20 SENA, M. M. et al. Determinação espectrofotométrica simultânea de paracetamol e ibuprofeno em formulações farmacêuticas usando calibração multivariada. **Química Nova**, v. 30, p. 75-79, 2007. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100017&nrm=iso >.
- 21 FRANÇA, M. D. Degradação de paracetamol empregando tecnologia oxidativa avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. 2011. Dissertação de Mestrado.
- 22 MEHTA, S.; BALA, N.; SHARMA, S. Thermodynamics of aggregation of Tweens in the presence of diclofenac sodium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 268, n. 1, p. 90-98, 2005. ISSN 0927-7757.
- 23 YADAV, L. D. S. **Organic spectroscopy**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 1402025750.
- 24 MATIN, A. A.; FARAJZADEH, M. A.; JOUYBAN, A. A simple spectrophotometric method for determination of sodium diclofenac in pharmaceutical formulations. **II Farmaco**, v. 60, n. 10, p. 855-858, 2005. ISSN 0014-827X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014827X05001394> >.
- 25 ZHAO, X. et al. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: Kinetics and mechanism. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 17, p. 4172-4179, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609003211> >.
- 26 BRILLAS, E. et al. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. **Chemosphere**, v. 58, n. 4, p. 399-406, 2005. ISSN 0045-6535. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653504008082> >.
- 27 ROCHA, R. S. et al. Avaliação da degradação do diclofenaco sódico utilizando H₂O₂/fenton em reator eletroquímico. **Química Nova**, v. 32, p. 354-358, 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000200016&nrm=iso >.
- 28 FONSECA, J. et al. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Eclética Química**, v. 31, n. 3, p. 47-52, 2006.

- 29 ANDREOZZI, R. et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system. **Water Research**, v. 37, n. 5, p. 993-1004, 2003. ISSN 0043-1354. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402004608> >.
- 30 TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F. L.; STENSEL, H. D. **Solution Manual for Use With Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. McGraw-Hill, 2003. ISBN 0070418799.
- 31 COMNINELLIS, C.; CHEN, G. **Electrochemistry for the Environment**. Springer, 2010. ISBN 0387683186.
- 32 DA SILVA, L. M. **Propriedades eletrocatalíticas e superficiais dos eletrodos revestidos de óxido de rutênio+cobalto**. 2000. 113 Dissertação de mestrado Química USP
- 33 NIU, J. et al. A high activity of Ti/SnO₂-Sb electrode in the electrochemical degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 7, p. 1424-1430, 2013. ISSN 1001-0742. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100107421260103X> >.
- 34 CIRÍACO, L. et al. Anodic oxidation of organic pollutants on a Ti/SnO₂-Sb₂O₄ anode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 41, n. 5, p. 577-587, 2011. ISSN 0021-891X.
- 35 CHANG, H.; JOHNSON, D. C. Electrocatalysis of Anodic Oxygen-Transfer Reactions Activation of Electrodes in by Addition of Bismuth (III) and Arsenic (III, V). **Journal of the Electrochemical Society**, v. 137, n. 8, p. 2452-2457, 1990. ISSN 0013-4651.
- 36 JOHNSON, S. K. et al. Electrochemical Incineration of 4-Chlorophenol and the Identification of Products and Intermediates by Mass Spectrometry. **Environmental Science & Technology**, v. 33, n. 15, p. 2638-2644, 1999/08/01 1999. ISSN 0013-936X. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1021/es981045r> >. Acesso em: 2015/02/20.
- 37 CUI, Y.-H.; FENG, Y.-J.; LIU, Z.-Q. Influence of rare earths doping on the structure and electro-catalytic performance of Ti/Sb-SnO₂ electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 21, p. 4903-4909, 2009. ISSN 0013-4686. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609005659> >.
- 38 PLETCHER, D.; WALSH, F. C. **Industrial electrochemistry**. Springer Science & Business Media, 1990. ISBN 0412304104.
- 39 WENDT, H.; KREYSA, G. **Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries**. Springer Science & Business Media, 1999. ISBN 3540643869.

- 40 CARNEIRO, P. A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1, p. 694-699, 2010. ISSN 0304-3894.
- 41 ANDRADE, L. S. et al. Degradation of phenol using Co-and Co, F-doped PbO 2 anodes in electrochemical filter-press cells. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1, p. 252-260, 2008. ISSN 0304-3894.
- 42 FUKUNAGA, M. T.; GUIMARÃES, J. R.; BERTAZZOLI, R. Kinetics of the oxidation of formaldehyde in a flow electrochemical reactor with TiO 2/RuO 2 anode. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, n. 2, p. 236-241, 2008. ISSN 1385-8947.
- 43 BECHTOLD, T.; TURCANU, A.; SCHROTT, W. Electrochemical decolourisation of dispersed indigo on boron-doped diamond anodes. **Diamond and related materials**, v. 15, n. 10, p. 1513-1519, 2006. ISSN 0925-9635.
- 44 PANIZZA, M. et al. Electrochemical degradation of methylene blue. **Separation and purification technology**, v. 54, n. 3, p. 382-387, 2007. ISSN 1383-5866.
- 45 DA SILVA, L. M. et al. Electrochemical impedance spectroscopy study during accelerated life test of conductive oxides: Ti/(Ru + Ti + Ce)O₂-system. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 27, p. 4893-4906, 2004. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468604005729> >.
- 46 KONG, J.-T. et al. Effect of Sb dopant amount on the structure and electrocatalytic capability of Ti/Sb-SnO₂ electrodes in the oxidation of 4-chlorophenol. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 11, p. 1380-1386, 2007. ISSN 1001-0742. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074207602253> >.
- 47 MARTELLI, G. N.; ORNELAS, R.; FAITA, G. Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1551-1558, 1994. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468694851344> >.
- 48 BECK, F. Wear mechanisms of anodes. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 6, p. 811-822, 1989. ISSN 0013-4686. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468689871142> >.
- 49 DA SILVA, L. M.; DE FARIA, L. A.; BOODTS, J. F. C. Electrochemical impedance spectroscopic (EIS) investigation of the deactivation mechanism, surface and electrocatalytic properties of Ti/RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 532, n. 1-2, p. 141-150, 2002. ISSN 1572-6657. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072802008100> >.

- 50 BOLTON, J. R. et al. Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric-and solar-driven systems (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 627-637, 2001. ISSN 1365-3075.
- 51 DANESHVAR, N.; ALEBOYEH, A.; KHATAEE, A. The evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) for photooxidative decolorization of four textile dye solutions by the kinetic model. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 761-767, 2005. ISSN 0045-6535.
- 52 BEHNAJADY, M. A. et al. Evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) with kinetic modeling on the removal of Malachite Green by US/UV/H₂O₂ process. **Desalination**, v. 249, n. 1, p. 99-103, 2009. ISSN 0011-9164.
- 53 GONÇALVES, I. C. **DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS DIFUSORES DE FLUIDO PARA APLICAÇÕES DIRECIONADAS AO TRATAMENTO DE ÁGUA**. 2012. 132 (Dissertação de Mestrado). Química, UFVJM
- 54 SEO, M.; AKUTSU, Y.; KAGEMOTO, H. Preparation and properties of Sb-doped SnO₂/metal substrates by sol-gel and dip coating. **Ceramics International**, v. 33, n. 4, p. 625-629, 2007. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884206000265>>.
- 55 XU, H. et al. A Composite Sb-doped SnO₂ Electrode Based on the TiO₂ Nanotubes Prepared by Hydrothermal Synthesis. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 6, p. 6639-6652, 2011.
- 56 SANTOS, I. D. et al. Preparation and characterization of Ti/SnO₂-Sb electrode by Pechini's method for phenol oxidation. **Materials Research**, v. 14, p. 408-416, 2011. ISSN 1516-1439. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392011000300021&nrm=iso>.
- 57 CORREA-LOZANO, B.; COMNINELLIS, C.; BATTISTI, A. D. Service life of Ti/SnO₂-Sb₂O₅ anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 8, p. 970-974, 1997/08/01 1997. ISSN 0021-891X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1023/A%3A1018414005000>>.
- 58 TRASATTI, S. Physical electrochemistry of ceramic oxides. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 2, p. 225-241, 1991. Disponível em: <<http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-0025888492&partnerID=40&md5=272df79702694b9243af8b8bbf51d143>>.